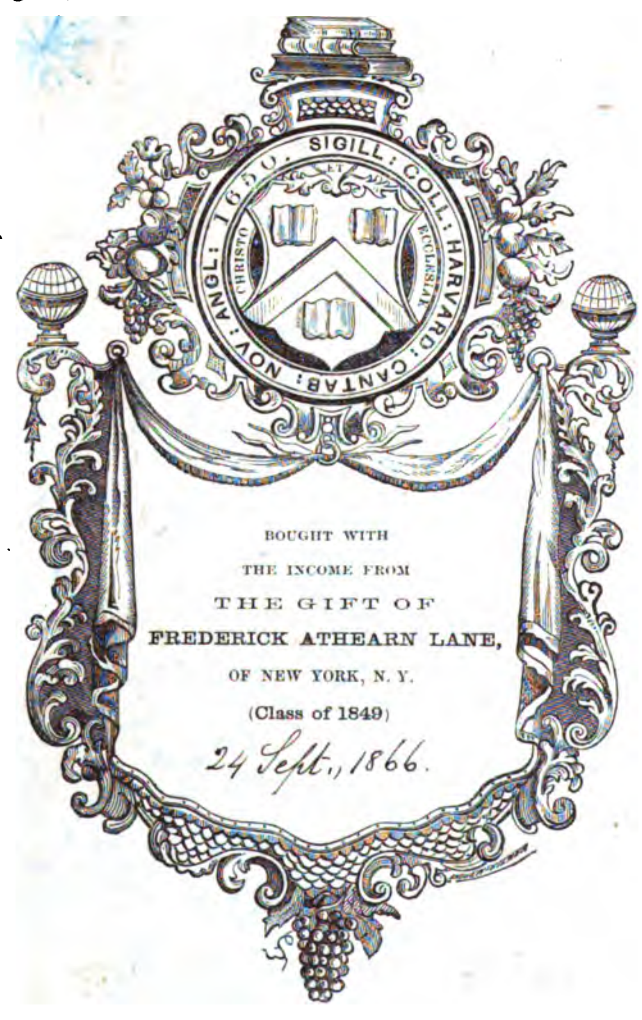
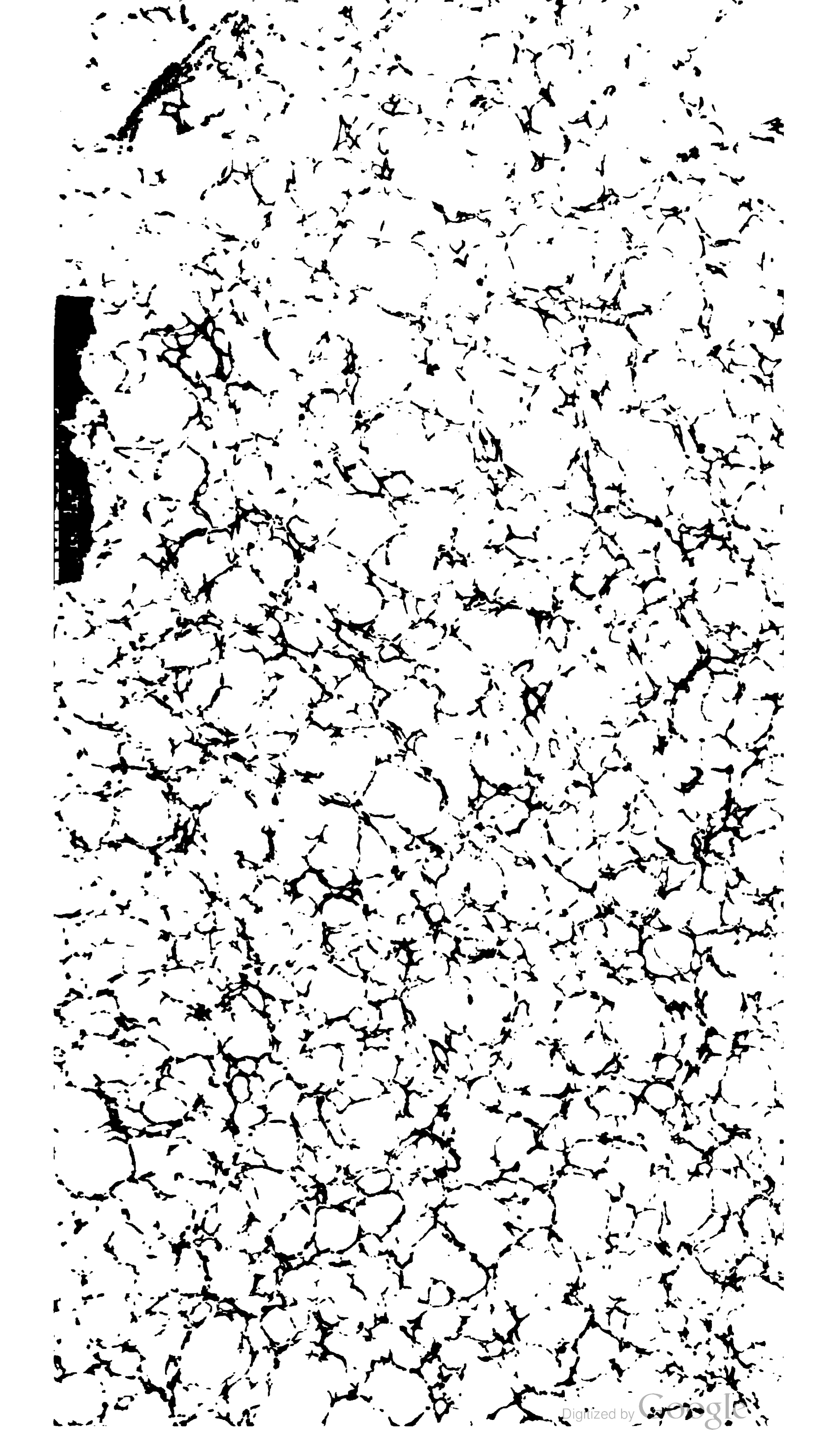



SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO
ET
ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE GIFT OF
FREDERICK ATHEARN LANE,
OF NEW YORK, N. Y.
(Class of 1849)
24 Sept., 1866.



Jahres-Bericht

über die Leistungen

der

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Für

1865.

Herausgegeben

von

Johannes Rudolf Wagner,

Dr. der Staatswirthschaft und der Philosophie, ordentl. öffentl. Professor der Technologie an der k. Universität Würzburg.

Elfter Jahrgang.

Mit 49 Holzschnitten.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1866.

Inhaltsverzeichniss.

I. Chemische Metallurgie.

II. Schwefelsäure- und Sodafabrikation,

(überhaupt die chemische Industrie).

III. Chemische Präparate.

a) Anorganische.

β) *Organisch-chemische Präparate.*

γ) *Literatur.*

IV. Glasindustrie und Keramik.

A. *Glasindustrie.*

B. *Keramik.*

V. Technologie der Nahrungsstoffe.

VI. Technologie der Gespinnstfasern.

VII. Gerberei, Leimfabrikation.

Kautschuk- und Guttaperchaverarbeitung, Firniss und Kitt, Holzconservation.

VIII. Leucht- und Heizstoffe.

a) *Beleuchtung.*

b) Heizung.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Magnesium.

Das Magnesium ist gegenwärtig auf gutem Wege, in den Kreis der technisch verwerthbaren Metalle einzutreten. Eine praktische Methode der Darstellung dieses interessanten Metalles gehört aber immer noch zu den frommen Wünschen der Techniker, obgleich unausgesetzt mehrere Chemiker speciell sich mit dem Magnesium beschäftigen.

Die vorhandenen Methoden der Magnesiumdarstellung lassen sich in folgender Weise übersichtlich classificiren.

1) Methode von Bunsen (1852)[1], nach welcher aus Chlormagnesium auf elektrolytischem Wege das Metall isolirt wird;

2) Methode von H. Deville und Caron (1857)[2], welche, analog dem von Deville herrührenden Verfahren der Darstellung des Aluminiums, darauf hinauskommt, Chlormagnesium - Chlornatrium (oder besser ein Gemenge desselben mit Chlormagnesium-Chlorkalium) durch Natrium zu reduciren. Dieselbe Methode ist 1863 von Sonstadt[3]) beschrieben worden; auch er wendet die Verbindung des Chlormagnesiums mit Chlornatrium oder Chlorkalium an;

3) Vorschlag von H. Schwarz[4]) (in Graz) — 1863 —, nach welchem die unter den Stassfurter Mineralien vorkommende Verbindung

---

1) Annal. der Chemie und Pharm. LXXXII p. 137; Annal. de chim. et de phys. (3) XXXVI p. 107; Journ. für prakt. Chemie LVIII p. 53; Pharm. Centralbl. 1853 p. 77.

2) Annal. der Chemie und Pharm. CI p. 359 und 632; Compt. rend. XLIV p. 394; Journ. für prakt. Chemie LXXI p. 46; Chem. Centralbl. 1857 p. 381. — Siehe auch Jahresber. 1863 p. 7.

3) Jahresbericht 1863 p. 6.

4) Jahresbericht 1863 p. 6.

des Chlormagnesiums mit dem Chlorcalcium, der Tachhydrit[1]) vielleicht zur Magnesiumdarstellung verwendet werden könne;

4) Vorschlag von E. Reichardt[2]) — 1865 —, welcher auf eine Modification des Verfahrens von Deville und Caron hinausläuft, darin bestehend, dass man anstatt der künstlich dargestellten Chlormagnesium-Chloralkalimetalle den Carnallit ($KCl, 2MgCl + 12HO$), aber im geschmolzenen Zustande verwendet, und zwar auf 1000 Grm. geschmolzenen Carnallits 100 Th. Flussspath und 100 Grm. Natrium. Es sei darauf zu achten, dass der Carnallit nicht mit Kieserit ($MgO, SO_3 + HO$) gemengt sei, weil sonst Detonationen, selbst Explosionen zu befürchten seien. (Vielleicht ist das von Basset[3]) vorgeschlagene Verfahren der Aluminiumdarstellung mittelst Zink auch zur Zersetzung des Carnallits zulässig. D. Red.);

5) Methode von Tissier (1863)[4]), nach welcher Fluormagnesium-Fluornatrium (welches man durch Behandeln von Fluornatrium mit Magnesia erhält) mittelst Natrium reducirt wird;

6) Methode von Petitjean (1858)[5]), nach welcher aus Schwefelmagnesium, nach Fremy's Verfahren[6]) durch Behandeln von Magnesia mit Schwefelkohlenstoffdämpfen dargestellt, durch Einwirkenlassen eines Kohlenwasserstoffes oder durch Zusammenschmelzen mit Eisen das Magnesium isolirt wird;

7) Vorschläge von Marquart (1858)[7]), welchen zufolge Magnesit oder Dolomit mit Kohle in Zinkdestillirgefässen (Retorten) destillirt werden sollen. Der Verf. behauptet, es sei bei der Messingfabrikation schon vorgekommen, dass man statt Galmei aus Unkenntniss Dolomit angewendet habe und doch sei Messing — in diesem Falle eine Legirung von Kupfer mit Magnesium — erzielt worden.

T. L. Phipson[8]) studirte die Eigenschaften des Magnesiums. Jod und Schwefel können über Magnesium destillirt werden, ohne es zu verändern. Laugen und Ammoniak wirken auf Magnesium nicht ein. Aus neutralen Lösungen fällt es fast alle übrigen Metalle, selbst Eisen und Mangan aus ihren Oxydulsalzen. Aluminium wird

---

1) Jahresbericht 1864 p. 210.

2) E. Reichardt, Jen. Zeitschrift für Medic. u. Naturwissenschaften I p. 499; Dingl. Journ. CLXXVI p. 141; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 184; Polyt. Centralbl. 1865 p. 793; Chem. Centralbl. 1865 p. 799.

3) Jahresbericht 1864 p. 20.

4) Jahresbericht 1863 p. 6.

5) Jahresbericht 1859 p. 2.

6) Annal. de chim. et de phys. XXXVIII p. 324; Annal. der Chemie und Pharm. LXXXIV p. 226; Journ. f. prakt. Chemie LVII p. 106; Pharm. Centralbl. 1853 p. 113.

7) Jahresbericht 1859 p. 1.

8) T. L. Phipson, Chemical News IX p. 219.

aus seinen Lösungen als Thonerde gefällt. Mit den Alkalimetallen bildet Magnesium hämmerbare, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzende Legirungen. Quecksilber amalgamirt sich nicht mit Magnesium.

Indium.

An die Untersuchungen von Reich und Th. Richter[1]) reihen sich neue werthvolle Arbeiten über das Vorkommen, die Gewinnung und die Eigenschaften des Indiums. A. Streng[2]) fand dasselbe in vielen Unterharzer Hüttenprodukten vom Verschmelzen der Rammelsberger Erze, so in der Mutterlauge von der Verarbeitung der Röstesohlen (die auch Thallium enthalten), in der Mutterlauge von der Kupfervitriolsiederei in Oker, in dem bei der Auflösung von Kupfer in verdünnter Schwefelsäure sich abscheidenden Schlamme. Diese Produkte sind so reich an Indium (und zum Theil auch an Thallium), dass der Verf. die Hoffnung hegt, beide Metalle daraus in grösserer Menge darstellen zu können. Cl. Winkler[3]) stellte das Indium in grösserer Menge aus Zink (aus Freiberger Zinkblende dargestellt) dar, welches neben geringen Mengen Blei, Eisen, Arsen und Kadmium etwa 0,0448 Proc. Indium enthält. Man löst das Zink in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so dass ein Theil davon ungelöst bleibt, erhitzt die Lösung bis zum Sieden, bis sich keine Gasentwickelung mehr zeigt. Man erhält auf diese Weise einen metallischen, schwammigen Niederschlag, der wesentlich aus Blei besteht, ausserdem aber auch Arsen, Eisen, Kadmium und alles Indium enthält, wenn man darauf achtete, dass stets etwas ungelöstes Zink zugegen war. Dieser Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das meiste Blei mittelst Schwefelsäure abgeschieden. Durch das Filtrat liess man Schwefelwasserstoffgas streichen, bis Blei, Kupfer, Kadmium, Arsen u. s. w. völlig ausgefällt waren. Nach erfolgter Filtration ward die Flüssigkeit zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht, durch Zusatz von chlorsaurem Kali das Eisen darin oxydirt und sodann mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Hierbei ging ein grosser Theil des noch vorhandenen Zinks in Lösung, ein geringerer blieb bei dem gefällten Eisen- und Indiumoxyd. Nach dem Auswaschen wurde der Nieder-

1) Jahresbericht 1863 p. 1; 1864 p. 1.

2) A. Streng, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 191; Dingl. Journ. CLXXVII p. 329; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 248.

3) Cl. Winkler, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 1—9; Zeitschr. f. analyt. Chemie 1865 p. 103; Zeitschr. f. Chemie (neue Folge) I p. 226; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 316; Dingl. Journ. CLXXVII p. 327; Polyt. Notizbl. 1865 p. 153; Chem. Centralbl. 1865 p. 382.

schlag gleich auf dem Filter in warmer, verdünnter Essigsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas alles Indium, etwas eisen- und zinkhaltig, niedergeschlagen. Diese beiden letzteren Metalle haften sehr fest an demselben und selbst nach sechsmaligem Fällen mit Ammoniak und Niederschlagen des in Essigsäure gelösten Indiumoxyds mit Schwefelwasserstoffgas wurde ein Schwefelindium erhalten, welches noch zink- und eisenhaltig war.

Um nun völlig reines Indiumoxyd darzustellen, kann man nach Winkler mit Erfolg dessen Fällbarkeit durch kohlensauren Baryt in Anwendung bringen. Hierzu ist nöthig, dass sich das vorhandene Eisen auf der Stufe des Oxyduls befinde, weil Eisenoxyd ebenfalls durch kohlensauren Baryt gefällt wird. Man löst daher das unreine Schwefelindium in verdünnter Salzsäure, was leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas erfolgt. Durch Erwärmen treibt man das in der Flüssigkeit gelöste Gas aus und erhält so eine Auflösung, welche das Eisen als Chlorür enthält. Nach erfolgter Abkühlung fügt man hinreichend kohlensauren Baryt zu und lässt unter zeitweiligem Umrühren 12 bis 24 Stunden stehen. Sodann wird filtrirt und gut ausgewaschen; im Filtrat findet sich alles vorhanden gewesene Eisen und Zink, im Niederschlage alles Indium. Durch Zerlegung des letzteren mit heisser verdünnter Schwefelsäure erhält man unlöslichen schwefelsauren Baryt, den man abfiltrirt, und eine Auflösung von schwefelsaurem Indiumoxyd, aus welcher Ammoniak vollkommen reines Indiumoxydhydrat niederschlägt. Dieses Verfahren eigne sich auch sehr gut zur quantitativen Bestimmung des Indiums.

Um aus dem erhaltenen reinen Indiumoxyd das Metall darzustellen, wird das erstere im Wasserstoffgasstrom bei gelinder Glühhitze reducirt und die einzelnen Metallkügelchen durch Uebergiessen mit geschmolzenem Cyankalium und starkes Glühen zu einem Regulus vereinigt.

Nach dem von P. Weselsky[1]) beschriebenen Verfahren der Indiumdarstellung wird geröstete Blende (Freiberger) geschlämmt und in der Menge von 3—4 Kilogr. mit Wasser angefeuchtet, dann mit einem Gemisch von 10 Th. starker Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure bei der Kochhitze digerirt, bis sie fast ganz aufgeschlossen ist. Der erhaltenen Lösung wegen ist es gut, keinen grossen Ueberschuss von Säuren anzuwenden. Die Masse wird nun mit Wasser stark verdünnt

1) P. Weselsky, Wiener acad. Berichte LI p. 286 (März 1865); Zeitschrift des österreich. Apothekervereins 1865 p. 301; Monit. scientif. 1865 p. 863; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 194; Zeitschr. für analyt. Chemie 1865 p. 102; Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 443; Chem. Centralbl. 1865 p. 573.

und in einem Decantirtopfe absetzen gelassen. Zu der von der Kieselsäure und dem unaufgeschlossenen Theile getrennten, fast klaren Lösung wird nun zur Sättigung des Säurenüberschusses so lange kohlensaures Natron zugesetzt, bis eben ein Niederschlag sich zu bilden beginnt, und dann wird derselbe mit unterschwefligsaurem Natron, auf 1 Pfund gerösteter Blende 7—8 Loth, in Glaskolben so lange gekocht, bis keine schweflige Säure mehr entweicht und der anfangs gebildete gelbe flockige Niederschlag schwarz erscheint, wo er sich dann auch leicht absetzt. Durch diese Operation werden die mit der Blende vorkommenden Metalle, wie Arsen, Blei, Kupfer, Antimon zum Theil gefällt, zum Theil gehen dieselben sammt dem zu Eisenchlorür reducirten Eisenchlorid und dem Zinkchlorid in Lösung und beeinträchtigen die weiteren Operationen nicht. In dem schwarzen Niederschlage ist ein grösserer Theil des Indiums als Indiumoxyd enthalten, während ein Theil in der Lösung bleibt; um nun auch diesen zu gewinnen, hat der Verf. sich der Methode Winkler's angeschlossen und fällt denselben mittelst kohlensauren Baryts. Zu diesem Behufe wird die Lösung sammt dem durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron erhaltenen Niederschlage hinreichend abgekühlt, dann, ohne den genannten Niederschlag von der Flüssigkeit zu trennen, mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt im Ueberschusse versetzt und unter öfterem Umrühren durch 12 Stunden digerirt. Die klar gewordene Flüssigkeit wird abgezogen und der Niederschlag mehrmals bei gut abgehaltener Luft ausgewaschen. Der so erhaltene Niederschlag, welcher jetzt neben den durch das Kochen mittelst unterschwefligsauren Natrons gebildeten Schwefelverbindungen von Arsen, Kupfer, Blei u. s. w. und dem überflüssig angewandten kohlensauren Baryt, dann dem noch anhängenden Eisenoxyd und Zinkoxyd die ganze Menge des Indiums enthält, wird mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, mit Wasser verdünnt und ohne den ungelösten Theil abzufiltriren, mit Schwefelwasserstoff im Ueberschusse behandelt. Aus dem Filtrate wird Baryt durch Schwefelsäure entfernt und das Indiumoxyd durch Ammoniak gefällt. Das so erhaltene Indiumoxyd enthält immer noch etwas Eisen und Zink, von denen es durch nochmalige Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron und kohlensaurem Baryt getrennt werden kann. Der grosse Vortheil des hier angegebenen Verfahrens liegt darin, dass gleich von vornherein fast die ganze grosse Menge des Eisens und Zinkes entfernt wird, und man es dann nur mit einer Masse zu thun hat, in der das Indium in verhältnissmässig grosser Menge enthalten ist. Weselsky glaubt, dass man im Stande sein wird, durch anhaltendes Kochen der ursprünglichen Lösung mit dem unterschwefligsauren Natron das ganze Indium mit den Schwefelmetallen zu fällen; es würde dann die Anwendung des kohlensauren Baryts ganz

wegfallen und das Verfahren noch viel einfacher werden. Dieser letzteren Ansicht kann Cl. Winkler[1]) in einer neuen Mittheilung (über welche erst im nächsten Jahresberichte referirt werden kann) nicht beipflichten.

Was die Eigenschaften des Indiums betrifft, so fand Winkler (im Anschluss an die Arbeiten von Reich und Richter)[2]) folgende: Das metallische Indium ist platinweiss, von starkem Metallglanz, weicher als Blei, lässt sich leicht plattdrücken, mit dem Messer schneiden und mit Leichtigkeit zum dünnsten Blech auswalzen. Auf Papier färbt es stark ab. An der Luft scheint es an Glanz nicht einzubüssen. In verdünnter Salz- und Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwickelung, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt giebt es schweflige Säure, von Salpetersäure wird es schnell in Oxyd übergeführt. Zum Rothglühen erhitzt, verdampft es und verbrennt mit violetblauem Lichte zu Oxyd, welches die Tiegelwände gelb beschlägt. Sein spec. Gewicht = 7,36. Für das Atomgewicht fand der Verf. 37,128.

Von den Verbindungen des Indiums seien, nach Winkler's Angaben, folgende angeführt: Das Indiumoxyd (InO) ist strohgelb und färbt sich beim Erhitzen vorübergehend rothbraun. Zink fällt das Indium aus seinen Lösungen in Säuren in Form weisser glänzender Blättchen. Indiumoxydhydrat ist weiss, voluminös, dem Thonerdehydrat ähnlich und ist in Ammoniak, Kali und Natron unlöslich. Kohlensaures Indiumoxyd ist ebenfalls weiss und gelatinös, schwefelsaures I. hat weit weniger Neigung zum Krystallisiren als Zinkvitriol, scheint auch löslicher zu sein. Salpetersaures I. krystallisirt schwierig aus neutraler, leicht, in büschelförmig vereinigten Prismen, aus saurer Lösung. Schwefelindium wird durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung als gelber schleimiger Niederschlag abgeschieden, der in Schwefelammon nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen sich vollständig löst, beim Erkalten aber sich wieder abscheidet und zwar mit *weisser* Farbe. Nach den Versuchen von Schrötter[3]) wird das Schwefelindium durch Schwefelwasserstoff aus jeder verdünnten und nur wenig freie Säure enthaltenden Indiumlösung als gelber Niederschlag gefällt, welcher durch seine Farbe von der des Schwefelkadmiums nicht zu unterscheiden ist. Ueberhaupt zeigt das Kadmium die grösste Aehnlichkeit in allen seinen Beziehungen mit dem Indium, neben welchem es, seinem alkalischen Verhalten nach, als elektronegativ zu stehen kommt.

1) Cl. Winkler, Journ. für prakt. Chemie XCV p. 414.
2) Jahresbericht 1864 p. 2.
3) Schrötter, Journ. für prakt. Chemie XCV p. 441.

Caesium und Rubidium.

H. Laspeyres[1]) fand Caesium und Rubidium in dem Melaphyr von Norheim (oberhalb Kreuznach am Fusse der Rothenfelsen), und zwar enthielt derselbe etwa 0,00038 Proc. Caesiumoxyd und 0,000298 Proc. Rubidiumoxyd. Th. Engelbach[2]) wies Rubidium in dem oberhessischen Basalt nach. Bei Gelegenheit obiger Mittheilung giebt Laspeyres (a. a. O.) eine Zusammenstellung der Stoffe, in denen bis jetzt Caesium und Rubidium nachgewiesen wurden, die wir im Wesentlichen mittheilen:

α) *Caesium* und *Rubidium* zusammen: Soole und Mutterlauge von Dürkheim, Kissingen, Saline Theodorshall an der Nahe, mehrere Quellen in Baden-Baden, Kochbrunnen in Wiesbaden, Sprudel in Soden, Nauheim, Soole von Ebensee und von Aussee, Lepidolith aus Mähren und von Hebron in Nordamerika, Lithionglimmer, Carnallit;

β) *Caesium allein*: Mineral Pollux[3]);

γ) *Rubidium allein*: Mineralwasser von Hall in Oberösterreich, Kaffee, Tabak, Zuckerrüben, Weintrauben, Buchenholz[4]).

Redtenbacher[5]) macht zum Zwecke der Trennung von Rubidium, Caesium und Kalium darauf aufmerksam, dass die Alaune der genannten drei Metalle in Wasser von 17° sich in sehr ungleichem Grade lösen; 100 Th. Wasser von dieser Temperatur nehmen auf

Kalialaun	13,5	Th.
Rubidiumalaun	2,27	,,
Caesiumalaun	0,619	,,

W. Heintz[6]) beschreibt ein Verfahren der Gewinnung von Caesium- und Rubidiumverbindungen im reinen Zustande (aus dem Mutterlaugensalze von Nauheim), welchem die Idee zu Grunde liegt, dass bei anhaltendem Erhitzen einer verdünnten Lösung, die

---

1) H. Laspeyres, Annal. der Chemie und Pharm. CXXXIV p. 349; Chem. Centralbl. 1865 p. 701.

2) Th. Engelbach, Annal. der Chemie und Pharm. CXXXV p. 123.

3) Jahresbericht 1864 p. 13.

4) Engelbach theilt (a. a. O. p. 123) mit, dass Lüttgens im Jahre 1862 in dem Giessner Laboratorium aus Asche von Buchenholz, auf Basaltboden gewachsen, Chlorrubidium dargestellt habe.

5) Redtenbacher, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 442; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 201; Monit. scient. 1865 p. 863; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 97; Dingl. Journ. CLXXVII p. 249; Zeitschrift für Chemie 1865 p. 345; Polyt. Centralbl. 1865 p. 887; Chem. Centralbl. 1865 p. 625; Buchner's Repert. XIV p. 317.

6) W. Heintz, Annal. der Chemie und Pharm. CXXXIV p. 129; Zeitschr. für Chemie 1865 p. 393.

Caesium, Rubidium und Kalium enthält, zu welcher eine verdünnte Lösung von Platinchlorid in einer zur vollständigen Fällung nicht genügenden Menge gesetzt wurde, das beim Zusatze der Platinlösung etwa mitgefällte Kaliumplatinchlorid sich wieder lösen und in dem Maasse, als dies geschieht, dagegen die Rubidium- und Caesiumverbindung niederfallen müsse. Zur Trennung des Rubidiums vom Caesium benutzt er Bunsen's Methode [1]). A. Schrötter [2]) schlägt zur Gewinnung der Rubidiumverbindungen (neben Lithion und Thallion) den Lepidolith und Lithionglimmer vor. 1000 Centner Lepidolith geben 6,5 Ctr. caesiumhaltiges Chlorrubidium.

Thallium [3]).

Auch das Jahr 1865 hat eine reiche Literatur über das Thallium aufzuweisen, die sich auf das Vorkommen, die Gewinnung und die Verbindungen dieses interessanten Metalles bezieht.

Was das Vorkommen und die Darstellung des Thalliums betrifft, so hat R. Bunsen [4]) gefunden, dass auf dem grossen Zinkvitriolwerke zu Goslar am Unterharze die dort aus Rammelsberger Kiesen gewonnene Lauge so reich an Thallium ist, dass man dieses Metall mit wenig Mühe pfundweise daraus darstellen kann. Von dieser Lauge (von 1,44 spec. Gewicht) stehen Tausende von Centnern zur Verfügung. Sie enthält (nach einer Analyse von Neuhoff) ausser vorherrschend darin vorkommendem schwefelsauren Zinkoxyd (21,74 Proc.) schwefelsaures Kadmiumoxyd, etwas schwefelsaures Kupferoxyd und 0,05 Proc. Chlorthallium. Sie gibt mit ihrem gleichen Volumen Salzsäure versetzt, einen erheblichen Niederschlag von Chlorthallium, und Jodkalium erzeugt darin nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff die bekannte gelbe Fällung von Jodthallium. Fügt man der Flüssigkeit, ohne das Kupfer zuvor durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron in hinlänglicher Menge hinzu, so fällt das Jodthallium ohne das Kupfer allein nieder; war die angewandte Menge des unterschwefligsauren Salzes nicht zureichend, so ist die Fällung mit mehr oder weniger Kupferjodür verunreinigt. Der Verf. erhielt bei einer einzigen in einem der

1) Jahresbericht 1863 p. 2.
2) Siehe *Lithionverbindungen*.
3) Jahresbericht 1862 p. 3; 1863 p. 3; 1864 p. 3.
4) R. Bunsen, Annal. der Chemie und Pharm. CXXXIII p. 108; Zeitschr. für Chemie (n. F.) 1865 p. 106; Schweiz. polyt. Zeitschr. 1865 p. 244; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 34; Dingl. Journ. CLXXV p. 244; Monit. scientif. 1865 p. 862; Polyt. Centralbl. 1865 p. 275; Polyt. Notizbl. 1865 p. 75; Buchner's Repert. XIV p. 227.

Laugenbottiche der Fabrik vorgenommenen Fällung aus ungefähr 1 Kubikmeter Lauge durch Zusatz einer Lösung, welche 10 Kilogr. unterschwefligsaures Natron und gegen 2 Kilogr. Jodkalium enthielt, 2,7 Kilogr. eines graugelben Niederschlags, welcher 0,91 Kilogr. reines Jodthallium lieferte. Da ein Zusatz von Salzsäure oder von Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron den Betrieb der Zinkvitriolgewinnung erheblich stören würde, so hat der Verf. ein anderes Verfahren versucht, welches nicht nur einfacher und wohlfeiler auszuführen ist, sondern auch eine wesentliche Verbesserung in der Hauptfabrikation, des Zinkvitriols, mit sich bringt. Dies besteht darin, dass man das Kupfer, Kadmium und Thallium durch Einsenken von Zinkblechen in die *kalte* Lauge niederschlägt, und aus dem erhaltenen rasch abgespülten Metallpulver, welches zugleich zur Gewinnung von Kupfer und Kadmium dienen kann, das Thallium abscheidet. Aus 1 Kubikmeter Lauge erhält man in wenigen Tagen auf diese Weise für 7,4 Kilogr. aufgelöstes Zink, 6,4 Kilogr. eines schwammigen Metallniederschlags, der sich in einem Spitzbeutel von Wollenzeug in wenigen Minuten auswaschen lässt. Dieser Niederschlag enthält ausser etwas Zink und Blei 4,2 Kilogr. Kadmium, 1,6 Kilogr. Kupfer und 0,6 Kilogr. Thallium. Wird derselbe mit Wasser, dem man von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure zusetzt, digerirt, so löst sich das Thallium und Kadmium mit Wasserstoffgasentwickelung auf, unter Zurücklassung des 1,6 Kilogr. betragenden Kupfers. Die schwefelsaure Lösung giebt mit 0,5 Kilogr. Jodkalium gefällt, 0,97 Kilogr. chemisch reines Jodthallium, das sich leicht durch Decantation auswaschen lässt. Stellt man in die übrigbleibende Flüssigkeit ein Zinkblech, so scheidet sich das Kadmium metallisch aus. Billiger noch kann das Thallium als Chlorverbindung niedergeschlagen werden, jedoch mit erheblichem Verluste, da das aus der rückständigen Flüssigkeit abgeschiedene Kadmium grössere Mengen von Thallium enthält. A. Streng[1]) hat gezeigt, dass das Thallium (und das Indium) zu den in den Harzer Erzen verbreiteten Stoffen gehört; ausser in der oben erwähnten Mutterlauge vom Zinkvitriolversieden wurde es in der Mutterlauge von der Kupfervitriolsiederei zu Oker, in dem beim Auflösen von Kupfer (vom Unterharz) in verdünnter Schwefelsäure sich ausscheidenden Schlamme, im Rauch vom Abtreiben des Silbers auf der Clausthaler Hütte, im Reichblei vom Pattinsoniren des Lautenthaler Werkbleies nachgewiesen. Schrötter[2]) bemerkt bei Gelegenheit der Beschreibung seines Verfahrens der Lithiondarstellung im Grossen, dass man aus 1000 Ctr.

---

1) A. Streng, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 191; Dingl. Journ. CLXXVII p. 329.

2) Siehe unter *Lithionpräparate*.

Lepidolith (ausser 78 Ctr. Lithioncarbonat) etwa 6 Pfund Thallium erhalten werde.

Das analytische Verhalten des Thalliums ist sorgfältigst von M. Hebberling[1]) studirt worden. Wir geben aus der ausführlichen Arbeit einen gedrängten Auszug. Für das Atomgewicht erhielt der Verf. die Zahlen 203,5 bis 204,3.

1. *Thalliumoxydul*, TlO. In stark sauren Lösungen giebt *Schwefelwasserstoff* keinen Niederschlag, das essigsaure oder kohlensaure Oxydul wird aber als schwarzes, sich leicht zusammenballendes Schwefelmetall gefällt. Die neutralen Lösungen des Schwefelsäuresalzes, sowie das Chlorthallium werden theilweise gefällt. Alkalische Lösungen irgend eines Oxydulsalzes geben sogleich einen flockigen schwarzbraunen Niederschlag, welcher sich leicht oxydirt. Gelbes *Schwefelammon* giebt in einer Lösung von Chlorthallium oder Sulfat anfangs eine rothbraune Färbung; bei grösserem Zusatze, sowie beim Kochen, bildet sich dann ein rothbrauner Niederschlag, der sich sehr schwer absetzt und leicht durch das Filter geht. Allmälig geht die Farbe des Niederschlags aus Rothbraun in Braun und beim Kochen in Schwarz über. *Einfach-Schwefelkalium* erzeugt sogleich eine Fällung von schwarzem amorphen Schwefelmetall. Von stärkeren Säuren wird das Schwefelthallium leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel gelöst; von Essigsäure wird es nur schwierig angegriffen. *Unterschwefligsaures Natron* giebt in den Lösungen der Thalliumoxydulsalze, wenn sie nicht zu verdünnt sind, einen weissen krystallinischen Niederschlag von unterschwefligsaurem Thalliumoxydul, welches sich leicht in siedendem Wasser löst und beim Erkalten wieder abscheidet. In einem Ueberschusse des unterschwefligsauren Natrons ist der Niederschlag in der Siedehitze ebenfalls löslich, wie Werther kürzlich gezeigt hat, unter Bildung des Doppelsalzes $3(NaO,S_2O_2) + 2(TlO,S_2O_2) + 10HO$. *Schwefligsaures Natron* bewirkt keine Fällung. *Chlorwasserstoffsäure* und lösliche Chlormetalle fällen aus den Lösungen der Thalliumoxydulsalze weisses, am Licht wie das Chlorsilber violett werdendes Chlorthallium. Aus heissem Wasser scheidet sich dasselbe als krystallinisches Pulver ab, an dem sich unter dem Mikroskope die Würfelform erkennen lässt. Ein Theil von diesem Pulver löst sich in Wasser

von	0^0	0^0	16^0	$16^1/_2$	100^0
in	529	480	377	359	63 Th.

während nach den Bestimmungen von Crookes bei 16^0 283,4, bei 100^0 52,5 Th. Wasser nöthig sind. Eine wässrige Lösung von Chlor-

1) M. Hebberling, Annal. der Chemie und Pharm. CXXXIV p. 11; Chem. Centralbl. 1865 p. 659.

thallium wird durch Salzsäure gefällt. In höherer Temperatur schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten mit dieser Farbe krystallinisch erstarrt, nach kurzer Zeit aber wieder weiss wird; bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in der Wärme in schwefelsaures Salz, Königswasser in Sesquichlorid. *Jodwasserstoffsäure* und lösliche *Jodmetalle* erzeugen, wie schon bekannt, in selbst sehr verdünnten Lösungen der Thalliumoxydulsalze einen Niederschlag von Thalliumjodür TlI; dasselbe hat im Augenblicke der Fällung eine orangegelbe Farbe, die aber schon nach wenigen Minuten, oder sogleich beim Kochen, rein gelb wird. Auch aus einer heiss gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten orangegelb aus, um bald in die gelbe Modification überzugehen. Jodthallium löst sich in Wasser

von		16—17°			100°		
nach Hebberling		11676		900	709	804	
von		15°			100°		
nach Crookes		4450			842		
von	13°	19,4°	20°		23,4°		45°
nach Werther	20000	14654	11954		10842—9110		5407

In 98procentigem Weingeiste ist das Salz noch weniger löslich. 1 Th. in 18934 (85procentiger nach Werther: 1 : 56336). Eine *neutrale* Lösung, welche in 1 Kubikcent. nur 0,0000105 schwefelsaures Thalliumoxydul enthält, giebt mit Jodkalium noch eine sichtbare Fällung; ist sie sauer, so tritt nur gelbe Färbung ein; bei alkalischer Reaktion erfolgt weder eine Fällung, noch eine Färbung. Schwefelwasserstoff erzeugt bei dieser Verdünnung keine sichtbare Reaction. Obwohl das Thalliumplatinchlorid bei mittlerer Temperatur etwas schwerer löslich ist als das Thalliumjodür, so ist doch wegen der blassgelben Farbe des Platinniederschlages die Reaction mit Jodkalium empfindlicher und zur Erkennung kleiner Mengen eines Thalliumoxydulsalzes geeigneter. Ein Ueberschuss von Jodkalium erhöht die Löslichkeit des Thalliumjodürs in Wasser nicht, wie auch schon Lamy und Werther, im Widerspruche mit Crookes' Angabe, gefunden haben. Ja es scheint nach den Versuchen des Verf. ein grosser Ueberschuss von Jodkalium die Löslichkeit eher zu verringern.

Bromwasserstoffsäure und lösliche *Brommetalle* fällen aus Thalliumoxydulsalzen weisses Thalliumbromür, welches in heissem Wasser sich ziemlich leicht löst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Das Thalliumbromür ist in Wasser schwerer löslich, als die entsprechende Chlorverbindung, sofern die gesättigte wässrige Lösung der letzteren durch Bromkalium gefällt wird. Gegen Säuren verhält es sich ähnlich wie das Thalliumjodür. *Aetzende und kohlensaure Alkalien* bewirken in Thalliumoxydulsalzen keine Fällung. *Phosphorsaures Natron* erzeugt in den neutralen oder sauren Lösungen der Thalliumoxydulsalze keinen

Niederschlag; in alkalischen Lösungen entsteht eine weisse Ausscheidung von krystallinischem, aus büschelförmigen Nadeln bestehenden phosphorsauren Thalliumoxydul. *Borax* giebt auch in concentrirten Lösungen der Thalliumoxydulsalze keine Fällung. *Neutrales chromsaures Kali* erzeugt einen hellgelben Niederschlag von neutralem chromsauren Thalliumoxydul; zweifach-chromsaures Kali eine orangerothe Fällung von zweifach-chromsaurem Thalliumoxydul. Beide Niederschläge sind mit gelber Farbe in Wasser ziemlich leicht löslich. Salzsäure zersetzt dieselben unter Abscheidung von Chlorthallium; durch Schwefelsäure und besonders leicht durch Salpetersäure werden dieselben in der Siedhitze in schön rothes dreifach-chromsaures Salz verwandelt. Aus der Lösung in heisser Natronlauge scheidet sich beim Erkalten wieder die hellgelbe neutrale Verbindung ab. *Ferro- und Ferridcyankalium* erzeugen in Thalliumoxydulsalzen keine Fällung.

Platinchlorid giebt in selbst sehr verdünnten Lösungen einen blassgelben Niederschlag von Thalliumplatinchlorid, $TlCl,PtCl_2$. Er setzt sich schwer ab und geht leicht mit durch das Filter. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Bei 16° 1 Th. in 15800—16927 Th. (Nach Crookes bei 15° 1 Th. in 15585 Th.)

2. *Thalliumsesquichlorid*, Tl_2Cl_3 und *Thalliumtrichlorid*, $TlCl_3$. — Das Sesquichlorid, wahrscheinlich eine Verbindung von Chlorür und Trichlorid, zersetzt sich mit Alkalien leicht nach der Gleichung:

$$2Tl_2Cl_3 + 3KO = 3TlCl + TlO_3 + 3KCl.$$

Es zeigt im Allgemeinen die gemischten Reactionen des Chlorürs und Trichlorids. 1 Th. Sesquichlorid löst sich bei 17° in 341—351 Th. Wassers. *Schwefelwasserstoff* bewirkt in der kalten neutralen Lösung des Sesquichlorids eine geringe mennigrothe Fällung, die sich schwer absetzt und allmälig rothbraun und schwarz wird. Stets findet sich im Filtrat noch Oxydulsalz. Kocht man diesen Niederschlag mit der Flüssigkeit, worin er entstanden ist, so verwandelt er sich in eine Abscheidung von reinem Schwefel. *Schwefelammon* erzeugt in den Lösungen des Sesqui- und Trichlorids in der Kälte einen rothbraunen Niederschlag, der sich nur schwer absetzt und leicht durch das Filter geht. Beim Kochen verwandelt er sich in schwarzes Schwefelthallium. Einfach-Schwefelkalium fällt sogleich schwarzes Schwefelmetall. Beim Erhitzen von Thalliumsesquichlorid in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Entweichen von Schwefel und Salzsäure ebenfalls schwarzes Schwefelthallium. *Salzsäure* bewirkt in nicht zu verdünnter Lösung des Thalliumsesquichlorids eine Abscheidung des letzteren, sofern dasselbe in salzsäurehaltigem Wasser schwerer löslich ist, als in reinem. Die Lösungen des Trichlorids oder der entsprechenden Trioxydsalze werden durch Salzsäure nicht gefällt. *Jodkalium* erzeugt in den Lösungen der beiden Chloride des Thalliums

eine anfangs wieder verschwindende Fällung; bei weiterem Zusatze bildet sich ein grüner Niederschlag, der sich beim Kochen unter Entwickelung von Jod wieder löst, indem dann gelbes Thalliumjodür herausfällt, entsprechend den Gleichungen:

$$Tl_2Cl_3 + 3KI = 3KCl + 2TlI + I$$

$$TlAl_3 + 3KI = 3KCl + TlI + 2I$$

Bromkalium bringt in den Lösungen des Sesquichlorids einen gelblichweissen Niederschlag von Thalliumbromür hervor, in der Flüssigkeit bleibt noch Thalliumtrichlorid, da dieses durch Bromkalium nicht zersetzt wird. *Aetzende* und *kohlensaure Alkalien*, *Ammoniak*, *Baryt* und *Kalk* erzeugen in den Lösungen der beiden Chloride wie in den Salzen des Trioxyds einen braunen Niederschlag von Trioxydhydrat; bei Anwendung des Sesquichlorids bleibt hierbei Thalliumchlorür in Lösung, während aus dem Trichlorid oder den ihm entsprechenden Salzen, wenn sie frisch bereitet, der ganze Thalliumgehalt ausgefällt wird. *Phosphorsaures Natron* giebt in beiden Chloriden einen hellgelben flockigen Niederschlag, der bald grünlich und beim Kochen braun wird. Bei Anwendung des Sesquichlorids bleibt hierbei Thallium in Lösung, das Trichlorid wird dagegen vollständig gefällt. Der anfangs entstehende hellgelbe Niederschlag ist leicht löslich in Säuren und in Ammoniak; beim Kochen der ammoniakalischen Lösung fällt ein braunes Pulver nieder, welchem, wie auch dem ursprünglichen Niederschlage, durch heisses Wasser der ganze Gehalt an Phosphorsäure entzogen werden kann. *Borax* erzeugt einen braunen Niederschlag von Trioxyd. *Neutrales chromsaures Kali* giebt bei Ueberschuss des Fällungsmittels einen braunen, bei Ueberschuss an Thalliumsalz einen hellgelben Niederschlag, der aber beim Kochen ebenfalls braun wird. Beide Niederschläge verhalten sich gegen Säuren wie die Verbindungen des Thalliumoxyduls mit Chromsäure. *Zweifach chromsaures Kali* giebt stets einen rothgelben, auch in der Siedehitze nicht veränderlichen Niederschlag. *Platinchlorid* fällt Thalliumsesquichlorid nur theilweise, die Lösung enthält dann Trichlorid, welches letztere nicht gefällt wird. Auf Zusatz von schwefliger Säure oder eines anderen Reductionsmittels wird dagegen alles Thallium als Platindoppelsalz ausgefällt. Es scheint dieses Verhalten zur Trennung der Thalliumoxydul- und Trioxydverbindungen sich zu eignen. *Ferro- und Ferridcyankalium* bewirken eine gelblichgrüne, beim Kochen oder längerem Stehen sich dunkler grün färbende Fällung. In Säuren ist dieselbe leicht löslich; durch Ammoniak erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von Trioxyd. *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt in der neutralen Lösung beider Chloride neben Chlorsilber einen rothbraunen, nach Zusatz von Salpetersäure wieder verschwindenden Niederschlag. *Unterschwefligsaures Natron* bewirkt in den neutralen Lösungen des Thalliumsesquichlorids eine

Reduction zu Chlorür, ohne dass sich dabei Schwefel ausscheidet und schweflige Säure entwickelt.

A. Strecker[1]) studirte einige Salze des Thalliumsuperoxydes (Thalliumtrioxyd, TlO_3), nämlich das schwefelsaure Salz, das schwefelsaure Thalliumsuperoxyd-Natron, die entsprechende Kaliverbindung, das oxalsaure Thalliumsuperoxyd-Ammoniak etc.

Schönbein[2]) stellte Untersuchungen an über das Verhalten des Thalliums zum Sauerstoff. Wie bei gewöhnlicher Temperatur der wasserfreie, neutrale Sauerstoff kein Metall zu oxydiren vermag, so auch nicht das Thallium, welches, wie lange man es unter gewöhnlichen Umständen in atmosphärischem Sauerstoffe verweilen lässt, ganz unverändert bleibt. Anders verhält sich der negativ active Sauerstoff (Ozon) gegen das Metall, welches er rasch zu Superoxyd (braunem Oxyd) oxydirt, wie daraus erhellt, dass ein glänzendes Thalliumstäbchen in stark ozonisirte Luft eingeführt, unverweilt mit einer tiefbraunen Hülle sich überzieht. Fährt man mit einem Thalliumstück drückend über weisses Papier hin, so dass daran einiges Metall haften bleibt, so bräunt sich die beschriebene Stelle in ozonisirter Luft augenblicklich, aus welchen Angaben erhellt, dass dem Ozon gegenüber das Thallium als höchst oxydirbares Metall sich verhält. Ebenso leicht wie mit dem metallischen Thallium verbindet sich der ozonisirte Sauerstoff mit dem Thalliumoxyd zu Superoxyd (Trioxyd), wie daraus hervorgeht, dass beim Durchleiten eines Stromes stark ozonisirter Luft durch eine wässrige Lösung des Thalliumoxyds, letztere sofort stark sich bräunt in Folge der Bildung und Ausscheidung von Thalliumsuperoxyd, wobei natürlich zugleich das Ozon gänzlich verschwindet. Die einfachste Art der Anstellung dieses Versuches besteht darin, Streifen weissen Filtrirpapiers, mit gelöstem Thalliumoxyde getränkt, in eine Ozonatmosphäre einzuführen, in welcher dieselben augenblicklich auf das Deutlichste gebräunt werden, weshalb auch mit Thalliumoxyd behaftetes Papier als ein sehr empfindliches Reagens auf Ozon und die Lösung dieses Oxyds als sympathetische Tinte dienen kann. Gleich dem freien wird auch das an Kohlensäure gebundene Thalliumoxyd durch den ozonisirten Sauerstoff zu Thalliumsuperoxyd oxydirt, obwohl merklich langsamer als die reine Basis, wie man dies aus dem Umstande abnehmen kann, dass sich ein mit der Lösung von kohlensaurem Thalliumoxyd getränkter Papierstreifen in einer Ozonatmosphäre nur sehr langsam bräunt. Auf das an kräftigere Säuren gebundene Thalliumoxyd scheint das Ozon nicht oxydirend einzuwirken. Auch der ge-

---

1) A. Strecker, Annal. der Chemie und Pharm. CXXXV p. 207.

2) Schönbein, Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel IV p. 17.

bundene ozonisirte Sauerstoff, wie er z. B. in der Uebermangansäure enthalten ist, vermag sowohl das Thallium wie das Thalliumoxyd in Thalliumsuperoxyd zu verwandeln, woher es kommt, dass die wässrige Lösung dieser Säure oder ihrer Salze durch das Metall und sein Oxyd entfärbt wird unter Bildung von Mangansuperoxyd und Thalliumsuperoxyd. Da schon kleine Mengen besagter Säure oder ihrer Salze verhältnissmässig sehr grosse Quantitäten Wassers bekanntlich noch merklich stark röthen, so werden solche verdünnte Lösungen auch durch höchst geringe Mengen von Thalliumoxyd sofort unter bräunlicher Färbung entfärbt. (R. Böttger[1]) bestätigt obige Beobachtungen und empfiehlt einen mit Thalliumoxyd getränkten Papierstreifen statt des bisher üblich gewesenen, mit Jodkaliumkleister bestrichenen Papiers zu ozonometrischen Zwecken.)

Von den *übrigen Arbeiten* über Thallium, die im Laufe des Jahres 1865 veröffentlicht wurden, sei, weil dieselben der technischen Chemie ferner liegen, nur deren Inhalt angeführt: E. Willm[2]) untersuchte Doppelverbindungen des Chlorthalliums, ferner einige Fluor-, Brom- und Jodverbindungen, Thalliumoxydulhydrat, sowie verschiedene Sauerstoffsalze des Thalliums; Lamy[3]) die Verbindungen des Thalliumoxyduls mit der Phosphorsäure; J. Nicklès[4]) den Eisenthallium-Alaun, $Fe_2O_3, 3SO_3 + TlO, SO_3 + 24HO$, amethystfarbene Octaëder bildend, der später auch von Crookes und Church[5]) und von R. Böttger[6]) dargestellt worden ist; Fr. Kuhlmann[7]) das Fluorsilicium-Fluorthallium und viele Thallionsalze.

---

1) R. Böttger, Journ. für prakt. Chemie XCV p. 311.

2) E. Willm, Bullet. de la société chim. 1865 II p. 89 et 165.

3) Lamy, Compt. rend. LX p. 741; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 193.

4) J. Nicklès, Recherches sur le thallium, Nancy 1865 p. 22. (In der der Redaction vom Herrn Verf. gütigst übersandten Brochüre, welche Untersuchungen enthält über den Chlor- und Brom-Thallium-Aether, die Chlor-, Brom- und Jod-Thalliumsäure, über das Thalliumspectrum, macht der Herr Verf. auf die Fällbarkeit des salpetersauren Wismuthoxydes und die Nichtfällbarkeit der Bleisalze durch chlorthalliumsaures Ammoniak ($TlCl_3 + NH_4Cl + 4HO$) aufmerksam und deutet an, dass auf dieses Verhalten vielleicht eine Trennung beider Metalle basirt werden könne.)

5) Crookes und Church, Chemical News IX p. 205.

6) Jahresbericht des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. pro 1863—64 p. 18.

7) Fr. Kuhlmann, Chemic. News X p. 37; Bullet. de la société chim. 1864 I p. 278; II p. 57.

Aluminium.

Dullo[1]) giebt eine Vorschrift zur Darstellung des Aluminiums aus Thon. Ehedem wurde das zur Aluminiumbereitung nöthige Chloraluminium aus dem Kryolith, gegenwärtig (zum Theil) aus dem Bauxit dargestellt, indem man das durch Aufschliessen desselben direct erhaltene Natron-Aluminat mit Salzsäure sättigt. Einfacher und wohlfeiler ist die Darstellung des Chloraluminiums aus Thon. Man verfährt auf folgende Weise: Von Eisen und Sand möglichst freier Thon (100 Th.) wird mit 120 Th. Kochsalz und 30 Th. Kohlenpulver, nebst der erforderlichen Wassermenge auf das Innigste gemengt; nach dem Trocknen wird die Masse in nussgrosse Stücke zerschlagen, mit welchen man eine Thongasretorte oder ein Rohr von feuerfestem Thon anfüllt. Man erhitzt bis zum Glühen und leitet Chlor durch, das nicht absolut trocken zu sein braucht. Unter Entweichen von Kohlenoxyd bildet sich Chloraluminium, später auch Chlorsilicium. Die Absorption des Chlorgases geht rasch vor sich, schneller, als wenn man Chlor über reine Thonerde leitet, und zwar deshalb schneller, weil — sagt der Verf. — zwischen Aluminium und Silicium Wechselwirkungen stattfinden (welche? d. Red.), unter deren Einfluss die chemischen Actionen schneller und energischer von statten gehen, als ohne solche. Das Aluminium hat zum Chlor grössere Verwandtschaft als das Silicium, es bildet sich daher zuerst Chloraluminium, und erst dann, wenn alle Thonerde in die Chlorverbindung umgewandelt ist, fängt Chlorsilicium an, sich zu bilden; dieser Zeitpunkt macht sich äusserlich bemerkbar, indem, wenn die Bildung des Chloraluminiums beendet ist, sich Chlorgeruch am Ende des Rohrs oder der Retorte zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so hört man mit dem Zuleiten von Chlor auf, zieht das glühende Gemisch aus der Retorte unmittelbar in Wasser und dampft die Lösung bis zur Trockne ein, um die geringe Menge Kieselerde, die in Lösung geht, auszuscheiden. Dann löst man wieder in Wasser, dampft ein und reducirt das trockne Doppelsalz von Chloraluminium-Chlornatrium [nach Basset's Verfahren[2])] mit Zink. Es ist möglich, dass man die Auflösung und Eindampfung wird ersparen können, nämlich wenn man nur so viel Chlor über den glühenden Thon

---

1) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 26; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1014.

2) Jahresbericht 1864 p. 19. (In einer früheren Notiz — Deutsche Industriezeitung 1865 p. 68 — sagt Dullo über das Basset'sche Verfahren, dass die Trennung des im Ueberschusse angewendeten Zinkes vom Aluminium nur sehr schwer vor sich gehe. Entweder verbrennen beim Abtreiben des Zinkes grössere Mengen von Aluminium, oder es haften die letzten Antheile Zink hartnäckig am Aluminium.)

leidet, dass noch nicht alle Thonerde in Chloraluminium umgewandelt ist, sondern noch einige Procente Thonerde unzersetzt geblieben sind; dann hat sich noch kein Chlorsilicium gebildet, es entsteht dann also auch keine lösliche Kieselerde, welche die Reduction stören könnte. Die gänzliche Abwesenheit der Kieselerde bei der Reduction ist durchaus nothwendig. Es ist auch nothwendig, dass nicht mehr Kochsalz zum Thon hinzugefügt wird, als oben angegeben, d. h. auf je 1 Atom Thonerde 3 Atome Chlornatrium; wendet man mehr an, so wird Gelegenheit gegeben, dass auch das Doppelsalz von Chlorsilicium und Chlornatrium sich bildet, welches zwar für sich allein nicht bestehen kann, aber in Verbindung mit viel Chloraluminium-Chlornatrium dazu beiträgt, dass die Kieselerde löslich wird und bleibt. Die Reduction dieses Doppelsalzes mittelst Zink hat durchaus keine Schwierigkeiten; sie erfolgt zwar nicht so leicht wie mit Natrium, aber doch leicht genug, um ausgeführt werden zu können; man muss einen Ueberschuss von Zink anwenden und denselben später abdestilliren. Das auf diese Weise dargestellte Aluminium verhält sich ebenso, wie das aus Bauxit mit Natrium dargestellte.

Bei der Darstellung im Grossen würde nach Dullo etwa folgender Weg einzuschlagen sein: Man würde die gut getrocknete Mischung von Thon, Salz und Kohle in Röhren von feuerfestem Thon bringen, wovon je sechs in einem Ofen rothglühend gemacht werden können. Jedes Rohr würde 4 Fuss lang sein und 6 bis 8 Zoll inneren Durchmesser haben. Für je drei solche Röhren ist ein Chlorentwickelungsapparat nöthig; da man im Fabrikbetriebe bald den Inhalt der Röhren kennt, so wird man auch bald die für die Rohre nöthige Menge Braunstein und Salzsäure finden, so dass eine Füllung der Rohre auch eine Füllung des Chlorentwickelungsapparats nöthig macht. In einem Tage würde man drei bis vier Mal die Rohre füllen können, und der Verf. hält es nicht für unmöglich, dass Umstände eintreten können, die es möglich machen, die geglühte Masse unmittelbar, so wie sie aus dem Rohre kommt, mit Zink zu reduciren, was durch Versuche im Grossen zu entscheiden wäre. Sollte dies aber auch nicht gelingen, sondern man genöthigt sein, die geglühte Masse ein bis zwei Mal mit Wasser zu behandeln und erst dann mit Zink in Ziegeln zu reduciren, so soll, sagt der Verf., diese Darstellung des Aluminiums eine so einfache und billige sein, dass das Metall im Preise kaum höher stehen wird als das Kupfer und deshalb zahlreiche Anwendungen finden kann.

H. Wedding[1]) empfiehlt die von Basset vorgeschlagene

---

1) H. Wedding, Verhandl. des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1865 p. 51; Dingl. Journ. CLXXVII p. 337; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 358; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1514.

Methode der Darstellung von Aluminium *mittelst Zink*, die durch Versuche von ihm selbst als richtig befunden sei. Nur erfordere das neue Verfahren höhere Temperatur und daher viel Vorsicht. Auch Specht theilt mit, dass er schon im Anfange 1860 die Zersetzung des Chloraluminiums durch Zink als die beste und für die Praxis geeignetste Methode von Aluminium gefunden habe.

Aus einer umfangreichen Abhandlung H. Wedding's[1]) über die Resultate der Darstellung des Aluminiums und die Aussichten für diesen Industriezweig in Preussen geben wir im Folgenden einen Auszug, der dadurch auch für weitere Kreise Interesse hat, als der Verf. Gelegenheit hatte, im Sommer 1863 in dem Aluminiumwerke von Gebr. Bell zu Washington bei Newcastle-upon-Tyne, das Verfahren der Aluminiumdarstellung aus Bauxit[2]) (welches von Toulon nach Newcastle verschifft wird) kennen zu lernen. In der dortigen Hütte wird der Bauxit durch Calciniren mit Soda in einem Flammenofen aufgeschlossen und durch Auslaugen mit Hülfe eines Dampf-Vacuum-Filters Natron-Aluminat gewonnen, aus welchem man durch Kohlensäure Thonerdehydrat fällt. Um den Niederschlag von compakter Beschaffenheit zu erhalten, wendet man ein eigenthümliches, geheim gehaltenes Verfahren an (in der französischen Aluminiumhütte zu Salyndres lässt man zu dem Ende die Natron-Aluminat-Lauge in einem Blechcylinder schnell rotiren, so dass sie in einen Staubregen verwandelt wird, während von unten die Kohlensäure eintritt, eine Methode, die, wenn auch für andere Zwecke, in der chemischen Fabrik von Dr. Kunheim in Berlin eingeführt ist). Sehr geeignet ist die Anwendung von Natronbicarbonat zum Fällen der Thonerde[3]). Wäre nicht die Salzsäure stets eisenhaltig, so könnte diese Säure als Fällungsmittel Anwendung finden, wo man dann sofort Chloraluminium-Chlornatrium erhalten würde[4]). Letztere Verbindung wird auf die von Deville beschriebene Weise durch Chloriren dargestellt. Die Zersetzung des Doppelsalzes geschieht mittelst Natrium unter Zusatz eines Zuschlages.

Was die Kosten der Aluminiumfabrikation betrifft, so betrachtet der Verf. dieselben in folgende Abtheilungen getrennt:

---

1) H. Wedding, Verhandlungen des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1864 p. 119—133.

2) Jahresbericht 1862 p. 6, 306 und 308; 1863 p. 10; 1864 p. 21.

3) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 69 (oder in der französischen Bearbeitung von Frau Pauline Kopp im Monit. scientif. 1864 p. 396).

4) Nicht der Eisengehalt der Salzsäure ist der Grund, warum man diese Säure als Fällungsmittel nicht verwendet, sondern, weil man neben Thonerde (aus Bauxit, zu dessen Aufschliessen nicht mehr Soda, sondern Sulfat verwendet wird) Soda erhalten will. D. Red.

α) Zinsen des Anlagekapitals, der Apparate und Gebäude, Reparatur der Oefen;
β) Kosten der Materialien und zwar a) der Erze, b) der Zuschläge, c) der Brennmaterialien;
γ) Arbeitslöhne.

Ad α) Die Kosten (hinsichtlich deren Berechnung auf die Abhandlung verwiesen sei) belaufen sich bei einer Wochenproduction von 12 Ctr. Aluminium pro Pfund bei der Anwendung von Alaun 1 Sgr. 10 Pf., von Kryolith 1 Sgr. 1 Pf., von Bauxit 2 Sgr. 2 Pf.

Ad β) *a*) Der Ammoniakalaun (völlig eisenfrei) enthält 6 Proc. Aluminium und kostet 3 Thlr. pro Centner. Theoretisch benutzt man zu 1 Pfd. Aluminium $16^2/_3$ Pfd. Ammoniakalaun, factisch aber, da sicher ein Verlust von 50 Proc. stattfindet, $33^1/_2$ Pfd. im Werthe von 1 Thlr.;

b) *Kryolith*, gegenwärtig $4^5/_6$ Thlr. der Centner, enthält 13 Proc. Aluminium, d. h. 1 Pfd. Aluminium erfordert $7^3/_4$ Pfd. Da man aber thatsächlich nur 5 Proc. ausbringt, so braucht man 20 Pfd., welche somit 29 Sgr. kosten;

c) *Bauxit* enthält 32 Proc. Aluminium. Man braucht daher, bei Annahme eines Verlustes von 50 Proc., nur $6^1/_4$ Pfd. Bauxit pro 1 Pfd. Aluminium. Wird Bauxit in hinlänglicher Menge gefunden, so kommen für den Eigenthümer, wenn er zugleich Aluminiumhüttenbesitzer ist, eigentlich nur die Transportkosten in Betracht.

d) Als *Zuschlagsmaterialien* wendet man an Kochsalz oder Kryolith zur Schlackendecke, Natrium (oder, wie oben angegeben, Zink) zur Reduction, die Materialien zur Chlorerzeugung, Theer als Zuschlag zur Bildung des Doppelsalzes, Bauxit, Soda (oder statt deren Sulfat), Kohlensäure (resp. Natronbicarbonat) zum Fällen der Thonerde; es ist ferner nöthig eine bewegende Kraft zur Rotation und endlich Dampf zum Auflösen des Aluminats. Die Kostenberechnung, die der Verf. giebt, bezieht sich auf specielle Methoden, die von der Praxis bereits überholt sind. Dasselbe gilt

Ad γ) von den Arbeitslöhnen, die von dem Verf. wol zu hoch gegriffen sind, weil man in der Fabrik, in der man Aluminium darstellt, sicher auch noch andere Präparate darstellen wird, durch die die Aluminiumdarstellung billiger werden kann.

Nach des Verf.'s Berechnung würde 1 Pfd. Aluminium, was die Erzeugungskosten betrifft, auf 7 Thlr. 6 Sgr. 7 Pf. zu stehen kommen, vorausgesetzt, dass alle Arbeiten ohne jegliche Störung vor sich gehen.

Dass dies aber nicht der Fall ist, beweist der Preis von $17^1/_3$ bis $17^5/_6$ Thlr., welchen das rohe Aluminium noch einhält. Dieser hohe Preis sei, sagt der Verf., wesentlich eine Folge der Kosten für das zur Reduction des Aluminiums erforderliche Natrium. (Damit kann man nicht ganz einverstanden sein, denn es kann ja, wie der Verf. selbst ein Jahr später sagt, das theure Natrium durch das billigere Zink ersetzt werden; also nicht am Natrium liegt es, sondern hauptsächlich wol daran, dass die drei Fabriken, die gegenwärtig Aluminium darstellen, der Nachfrage nach diesem Metall völlig Genüge zu leisten im Stande sind. Mögen nur die mechanischen Gewerbe Aluminium massenhaft verlangen und die chemische Technik wird sicher nicht ermangeln, es in jeder verlangten Quantität und billig zu liefern. Das Bedürfniss würde sofort zweckmässige Methoden hervorrufen! Man denke an die Soda, den Phosphor, den Schwefel, die Theerfarben, deren billiger Preis eine Folge der Massenerzeugung ist, welche wiederum aus der gesteigerten Nachfrage hervorging. Zur Gründung einer Aluminium-Hütte, die das Aluminium *hüttenmännisch* producirt, während gegenwärtig alles Aluminium *chemisches* Educt ist, ist vor der Hand kein Bedürfniss. Es wäre der Fortgang der „Hütte" aus Mangel an Absatz des Produkts nicht gesichert! D. Red.)

Aluminiumlegirungen. Die Legirungen des Aluminiums mit andern Metallen haben zum Theil bereits technische Anwendungen gefunden. Oben an steht die Legirung des Aluminiums mit dem Kupfer. Ein bis zwei Proc. Kupfer dem reinen Aluminium zugesetzt, verbessern dessen Eigenschaften wesentlich. 1 Proc. Aluminium zu reinem Kupfer gesetzt, vermehrt nach Tissier[1]) beträchtlich die Zähigkeit des letzteren, erleichtert das Schmelzen und ertheilt ihm die Eigenschaft, die Formen gehörig auszufüllen und einen cohärenten, nicht mehr blasigen Guss zu liefern. Zu gleicher Zeit wird das Kupfer widerstandsfähiger gegen chemische Agentien, gewinnt an Härte, ohne an Hämmerbarkeit einzubüssen und vereinigt in sich die technisch werthvollsten Eigenschaften der Bronze und des Messings. Die interessantesten Legirungen sind aber jene, welche aus 90 und 95 Proc. Kupfer und 10 und 5 Proc. Aluminium gebildet werden, die Aluminiumbronze (zuerst von J. Percy 1855 dargestellt). Die Bronze mit 5 Proc. Aluminium besitzt eine sehr goldähnliche Farbe, ist daher eigentliches Similor, lässt sich schön poliren, liefert Güsse von grosser Vollkommenheit, ist sowol kalt als glühend sehr geschmeidig und von grosser Festigkeit, besonders nach vorausgegangenem anhaltendem Hämmern. Besonders geeignet erscheint sie

1) Jahresbericht 1862 p. 6; 1863 p. 16.

zu Zapfenlagern. Alle diese Eigenschaften treten noch mehr hervor an der Bronze mit 10 Proc. Aluminium. Wenn man in geschmolzenes Kupfer ein Neuntel seines Gewichts Aluminium einträgt, so vereinigen sich beide Metalle energisch unter solcher Wärmeentwickelung, dass der Tiegel, wenn er nicht vorzüglich feuerfest ist, weich wird und zusammensinkt. Diese Bronze hat annähernd die Farbe des grünen (mit Silber legirten) Goldes und besitzt ungeachtet ihrer Härte eine vorzügliche Ziehbarkeit, Hämmerbarkeit und Festigkeit. Was die absolute Festigkeit dieser Bronze betrifft, so geht aus den Versuchen, die Anderson[1]) in Woolwich anstellte, hervor, dass sie im Mittel 73,185 Pfd. auf den Quadratzoll beträgt (1 engl. Pfd. = 453,59 Grm.; der Quadratzoll = 6,45 Quadratcent.), während das gewöhnliche Geschützmetall schon bei 35,04 Pfd. Belastung auf den Quadratzoll reisst, woraus hervorgeht, dass die Widerstandsfähigkeit der Aluminiumbronze mehr als das Doppelte ausmacht. Die Zusammendrückbarkeit betreffend, so liess sich bei der Aluminiumbronze erst eine Wirkung wahrnehmen, als der Quadratzoll mit 9 Tonnen und 2 Ctr. belastet wurde; in diesem Falle fand eine Compression von 0,006 Zoll statt. Nach der Beseitigung der Last wurde eine Elasticität von 0,001 notirt, so dass mithin als permanente Wirkung des Druckes 0,005 zurückblieb. Bei der Maximalbelastung von mehr als 59 Tonnen (= 132,416 Pfd.) verlor die dem Versuche unterworfene Probe zu sehr die Form, als dass der Versuch hätte fortgesetzt werden können. Nach Versuchen von A. v. Burg[2]) wurde ein heiss gehämmertes Prisma von einem Quadratzoll Querschnitt bei einer Belastung von 80,000 Pfd. abgerissen; ein zweites Prisma aus derselben Legirung, jedoch blos gegossen, ergab eine Festigkeit von 61,530 Pfd. Nach diesen Versuchen fällt die Festigkeit der Aluminiumbronze (mit 10 Proc. Aluminium) nahe mit der Festigkeit von Stahl zusammen. Damit stimmen auch ziemlich die Versuche Lechateliers, nach welchem das Zerreissungsgewicht pro Quadratmillimeter der Bronze (aus 90 Kupfer und 10 Aluminium) 58,36 Kilogr. betrug[3]). Die Aluminiumbronze lässt sich sehr gut ausschmieden; von der Dunkelrothglut an bis fast zum Schmelzpunkte lässt sich das Metall unter dem Hammer strecken und schweissen. Der Temperaturwechsel äussert auf die Aluminiumbronze weit weniger Einfluss als auf das Messing und die gewöhnliche Bronze. Zum Giessen ist die Aluminiumbronze besonders geeignet, der Guss ist rein, scharf und dicht, wie die in der Fabrik von Nanterre hergestellten Löffel,

1) Jahresbericht 1863 p. 15.

2) Jahresbericht 1859 p. 13.

3) Nach einer Angabe von Karmarsch (Dingl. polyt. Journ. CLXXII p. 53) trägt ein Draht aus Aluminiumbronze von 1 Quadratmillimeter Querschnittsfläche wie der beste Stahl 85 Kil., ohne abzureissen.

Gabeln und Messer beweisen, letztere mit hohlem Hefte, welches mit der Klinge zusammenhängend gegossen ist. Die Aluminiumbronze verschmiert nicht die Feile und lässt sich auf der Drehbank und der Hobelmaschine gut bearbeiten; die dabei fallenden Hobelspäne sind lang und elastisch und zeigen eine reine und glänzende Oberfläche. Sie ist an der Luft, im Wasser und in schwefelwasserstoffhaltigen Gasen sehr unveränderlich und behält ihren Glanz und ihre Politur besser als jede andere Kupferlegirung bei. Sie ist fast ohne Geruch und Geschmack und da sie weder durch Fettsubstanzen, noch durch organische Säuren, wie sie in den Früchten u. dergl. enthalten sind, angegriffen wird, so verdient sie als Material zu Hausgeräthen Beachtung. In England verwendet man sie bereits zur Anfertigung grosser Schaalen, in denen man ohne Gefahr Fruchteis bereitet Sie lässt sich leicht graviren und zeigt eine Elasticität, welche (nach der Angabe von Strenge) die des Stahles noch übertrifft; sie ist auch zur Herstellung der Tuben von Teleskopen etc. verwendbar, da sie mit Schlagloth gelöthet werden kann und sich zu dünnen Blechen auswalzen und schlagen lässt; die gewöhnliche Bronze lässt sich nicht in Blech verwandeln, man musste daher die Fernröhre bisher immer aus Messing, einer Legirung fertigen, welche in vieler Hinsicht unangenehme Eigenschaften besitzt. Die Dichte einer Legirung aus 90 Th. Kupfer und 10 Th. Aluminium = 7,689; folglich gleich der des weichen Eisens. In Paris hat man Geschütze aus Aluminiumbronze dargestellt, ebenso auch Flinten- und Pistolenläufe. Eine zu Nanterre gegossene und dann später gezogene Kanone aus Aluminiumbronze, welche in Vincennes geprüft wurde, hat die günstigsten Resultate ergeben [1]). Von Cambrieu [2]) wurde eine Kupfer-Aluminium-Legirung (es ist nicht angegeben von welcher Zusammensetzung) als Letternmetall empfohlen; die aus solcher Legirung hergestellten Lettern könnten funfzig Mal so oft abgedruckt werden, als die aus antimonhaltigem Blei, ehe sie stumpf werden, da die Härte derselben genau wie die nicht gehärteter Stahlbuchstaben sei [3]).

Die Legirungen des Aluminiums mit dem Kupfer müssen immer direct durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle dargestellt werden; das dazu verwendete Kupfer muss völlig rein, z. B. galvanisch erhaltenes Kupfer oder gediegenes Kupfer vom Lake superior sein. Die Bronze muss wiederholt umgeschmolzen werden, damit sie ihre Sprödigkeit

---

1) Ueber die Anwendbarkeit der Aluminiumbronze zu Kanonen vergl. Lancaster, Jahresbericht 1859 p. 11; G. Weber, Jahresbericht 1859 p. 11; H. Briegleb, Jahresbericht 1860 p. 5.

2) Jahresbericht 1860 p. 4.

3) Notizen über die Aluminiumbronze siehe ferner C. Christofle, Jahresbericht 1859 p. 10; Karmarsch, Dingl. polyt. Journ. CLXXII p. 49; Deville, Bullet. de la société d'encourag. 1864 p. 212.

verliere. Das von Benzon[1]) herrührende Verfahren, Aluminiumbronze durch Glühen von Kupferoxyd oder fein zertheiltem metallischen Kupfer, Thonerde und Kohle, am besten Thierkohle, darzustellen, gab den Polytechnikern Meyer und Semper, wie Bolley[2]) berichtet, ein negatives Resultat, das ausgeschiedene und zu Kugeln zusammengeflossene Kupfer erwies sich als aluminiumfrei. Gleiche negative Ergebnisse erhielt man bei Versuchen von K. List[3]) und in der königl. bayerischen Geschützgiesserei in Augsburg[4]) angestellt. Es muss daher von der Darstellung der Aluminiumbronze auf diesem Wege abgesehen werden; bei der Schmelzhitze des Kupfers wenigstens erfolgt die Reduction der Thonerde nicht.

Ueber die Legirungen des Aluminiums mit dem Eisen ist wenig bekannt. Calvert und Johnson[5]) stellten eine solche Legirung durch zweistündiges Glühen eines Gemisches von 8 Aeq. Chloraluminium, 40 Aeq. Eisenfeile und 8 Aeq. Kalk dar; die Legirung entsprach der Formel $AlFe_4$, war äusserst hart und rostete in Berührung mit feuchter Luft; sie liess sich schmieden und schweissen. Eine andere Legirung, aus 24,8 Th. Aluminium und 75,5 Th. Eisen bestehend, war silberweiss und ausserordentlich hart und rostete an der Luft nicht. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Eisen ausgezogen und das Aluminium blieb zurück. Vielleicht liesse sich auf diesen Vorgang eine vortheilhafte Methode der Fabrikation des Aluminiums gründen. Nach Benzon's[6]) in England patentirter Methode soll eine Legirung von Aluminium mit Eisen durch Glühen eines Gemisches von Thonerde, Kohle, Eisen oder Eisenoxyd erhalten werden können; sie sei nützlich für die Gussstahlfabrikation, insofern es dem Stahl die Eigenschaft ertheile, grosse Härte und eine glänzende silberähnliche Farbe anzunehmen. Schmilzt man nach Rogers[7]) Stahl mit starkem Kohlegehalt mit Aluminium, so erhält man eine Legirung von weissem körnigen Bruch, deren Analyse 6,4 Proc. Aluminium ergiebt. Werden 67 Th. dieser Legirung mit 500 Th. geschmolzen, so erhält man eine etwa 8 pro Mille Aluminium enthaltende Mischung, welche alle Eigenschaften des besten *Bombay wootz* zu besitzen scheint; wird dieselbe probirt und mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, so erscheint die Oberfläche wellenförmig und gestreift, wie der Damascener Stahl[8]).

1) Jahresbericht 1859 p. 9.
2) Jahresbericht 1860 p. 3.
3) Programm der k. Provinzialgewerbschule zu Hagen 1860 p. 6.
4) Dingl. polyt. Journ. CLVI p. 155.
5) Jahresbericht 1855 p. 4.
6) Jahresbericht 1859 p. 9.
7) Jahresbericht 1859 p. 10.
8) Ueber den Einfluss des Aluminiums auf die Eigenschaften des Eisens

Sanderson hat darauf aufmerksam gemacht, dass der seit einigen Jahren von Knowles erzeugte Stahl dichter sei als aller übrige; nun legirt aber Knowles seinen Stahl dadurch mit Aluminium, dass er Kaolin bei seiner Fabrikation verwendet. Stodart und Faraday fanden in dem Wootzstahl 0,013 bis 0,69 Proc. Aluminium. Nach den Versuchen von Deville[1]) liessen sich Eisen und Aluminium in allen Verhältnissen mit einander verbinden. Eine Legirung mit 7 bis 8 Proc. Eisen war hart, brüchig und krystallisirte in langen Nadeln. Die Legirung mit 10 Proc. Eisen glich dem schwarzen Schwefelantimon. Die eisernen Werkzeuge, mit denen man bei der Darstellung des Aluminiums die flüssige Masse in dem Ofen umrührt, überziehen sich mit einer glänzenden Schicht dieses Metalles, welches ihrer Oberfläche ein ähnliches Ansehen giebt, wie eine Verzinnung.

Eine Legirung aus 99 Th. Gold und 1 Th. Aluminium ist sehr hart, aber doch dehnbar; ihre Farbe ist der des grünen Goldes ähnlich. Die Legirung aus 10 Th. Aluminium und 90 Th. Gold ist weiss und spröde. Eine Legirung von 100 Th. Aluminium und 5 Th. Silber lässt sich wie reines Aluminium verarbeiten, ist härter als dieses und nimmt eine schöne Politur an. Eine Legirung von 5 Th. Aluminium und 100 Th. Silber bestehend, ist fast so hart als das gemünzte Silber und hat vor letzterem den Vortheil, dass es kein giftiges und die Farbe des Silbers veränderndes Metall enthält. Das Aluminium in dieser Menge verändert die Eigenschaften des Silbers im Wesentlichen nicht. Von den Legirungen des Aluminiums mit Zinn, die von H. Hirzel[2]) untersucht wurden, ist besonders die mit 7 Proc. Zinn hervorzuheben, welche sich gut verarbeiten lässt und ziemlich politurfähig ist; sie lässt sich jedoch nicht giessen, da sich hierbei ein Theil des Zinns vom Aluminium trennt. Aluminium und Blei verbinden sich nicht mit einander (es liegt daher die Möglichkeit einer künftigen Anwendung des Aluminiums zur Entsilberung des Werkbleies vor). Unter den Legirungen des Aluminiums mit dem Zink ist nach Debray die mit 3 Proc. Zink die interessanteste; diese Legirung ist etwas härter, als das reine Aluminium, aber gleichwol sehr dehnbar und eben so glänzend wie irgend eine andere Aluminiumlegirung. Ein Tausendstel Wismut macht nach Tissier das Aluminium glasspröde.

Aluminium als Münzmetall. In der Münze zu New-York hat man neuerdings Versuche darüber angestellt, in wie fern

---

und Stahls siehe Percy, Metallurgy, Vol. II Iron and Steel; London 1864 p. 181.

1) De l'Aluminium, ses propriétés, sa fabrication, et ses applications. Par M. Sainte-Claire Deville. Paris 1859 p. 40.

2) Einladungsschrift zur Prüfung der Handelslehranstalt in Leipzig, 1858.

Aluminiumlegirungen sich zu Münzen eignen. Vor einigen Jahren erstreckten sich die Versuche auf Silber-Aluminium, da von Paris aus behauptet worden war, dass ein Zusatz von 1 Proc. Aluminium das Silber vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs bewahre. Es fand sich jedoch, dass eine Legirung von 1 Th. Aluminium und 99 Th. Silber von Schwefelwasserstoff mehr angegriffen wurde als reines Silber; die Legirung war viel härter als reines Silber. Später wurden Legirungen von 13 Th. Kupfer mit 1 Th. Aluminium und von 19 Th. Kupfer mit 1 Th. Aluminium untersucht; die erstere hatte eine blasse Goldfarbe, die letztere die Farbe der gesetzlichen Goldmünzenlegirung, beide waren sehr schön, glichen aber dem Golde zu sehr. Unter der Presse zeigten sie sich so hart und spröde, dass sie nicht zu gebrauchen waren. Es bleibt noch zu untersuchen, ob sich nicht andere Mischungsverhältnisse besser bewähren; Münzen von Aluminiumbronze, die von europäischen Aluminiumfabrikanten dargestellt worden sind, beweisen, dass das Prägen wenigstens möglich, wenn auch nicht leicht auszuführen ist.

Eisen.

A. Roheisenerzeugung.

I. Eisenerze, Probiren derselben, Roheisen- und Schlackenanalysen.

H. Schnitzler[1]) prüfte die Methoden der Kohlenstoffbestimmung im Stahl, namentlich die von Weyl[2]) vorgeschlagene, welche von L. Rinman[3]) als eine ungenaue und nicht brauchbare bezeichnet worden war. Die Resultate seiner Versuche sind folgende:

	Weyl'sche Methode.				Lösung mit Kupferchlorid.		Directe Bestimmung des chem. geb. C. und des Graphits.		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 u. 10
Chem. geb. Kohlenstoff	—	—	—	—	—	—	0,78	—	0,74
Graphit	—	—	—	—	—	—	0,19	0,17	0,18
Gesammtkohlenstoff	0,74	0,75	0,68	0,79	0,93	0,96	0,97	—	0,92

Man ersieht daraus, dass die nach den beiden letzten Methoden für den Gesammtkohlenstoff erhaltenen Zahlen genau übereinstimmen; die nach der Weyl'schen Methode gewonnenen aber sind alle zu niedrig, wenn schon die Abweichungen von dem richtigen Gehalte hier

1) H. Schnitzler, Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 78—82.
2) Jahresbericht 1862 p. 9.
3) L. Rinman, Zeitschrift für analyt. Chemie 1864 p. 336. (Mit zustimmenden Bemerkungen von R. Fresenius begleitet.)

nicht so gross sind, als Rinman[1]) solche fand. Da sich bei den Versuchen des Verf.'s Eisenchlorid nicht bildete, auch die negative Elektrode sich nicht schwärzte, so kann der Verlust an Kohlenstoff nur herrühren von der wie erwähnt beim Auflösen des Stahles stattfindenden geringen Entwickelung von Kohlenwasserstoffen. Die Weyl'sche Methode giebt daher in der That, wie dies Rinman bereits ausgesprochen hat, auf Stahl angewandt unrichtige Resultate[2]).

v. Fellenberg[3]) bestimmte den Kohlenstoffgehalt eines Roheisens aus dem Berner Jura und benutzte dabei folgende Methoden: *a*) Methode von Berthier, durch Oxydation an der freien Luft, wobei man das feinzertheilte Eisen mit Wasser befeuchtet, — je nach der Jahreszeit 5 bis 8 Tage — der Luft aussetzt und das gebildete Gemenge von Eisenoxydhydrat, Kieselerde und Kohle mit Salzsäure behandelt, den kohligen Rückstand über ein Asbestfilter filtrirt und den Kohlenstoff in Sauerstoff verbrennt. *b*) Methode von Berzelius durch Kupferchlorid oder ein Gemisch von Kupfervitriol und Kochsalz, welche hinlänglich bekannt ist. Der Kohlenstoff wird in Sauerstoff verbrannt. *c*) Methode von Brunner durch doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure. Dieselbe hat den Vortheil, dass man das Ende des Versuchs besser beobachten kann und nicht nöthig hat, den Kohlenstoff vor der Umwandlung in Kohlensäure zu isoliren; auch gestattet sie eine separate Bestimmung des Graphits und des chemisch gebundenen Kohlenstoffs. Man behandelt anfangs das Roheisen beim Lösen mit verdünnteren Flüssigkeiten, wobei nur der chemisch gebundene Kohlenstoff in Kohlensäure übergeht, die man von Aetzkali absorbiren lässt. Dann erhitzt man den hierbei erhaltenen graphitischen Rückstand mit einer mehr oxydirenden und concentrirteren Mischung und fängt die Kohlensäure auf dieselbe Weise auf. Der einzige Uebelstand ist, dass bei den erforderlichen vielen Operationen, als Filtriren, Decantiren etc. gewisse Verluste eintreten; aber die Differenz erreicht nicht viel über 0,5 Proc. von dem Ergebniss der anderen Methoden.

Nachstehende Resultate sind bei der versuchsweisen Anwendung verschiedener Methoden erhalten:

---

1) Rinman fand nämlich statt 1,1 Proc. Kohlenstoff nur 1,05 Proc.

2) Nach einer Notiz der Redaction der Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 85 hat sich zur Kohlenstoffbestimmung im Roheisen die von Wöhler vorgeschlagene Methode mittelst trocknen Chlors als die sicherste und schnellste bewährt. D. Red.

3) v. Fellenberg, Actes de la société jurassienne d'émulation, année 1863; daraus durch Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 195.

	Grobkörniges Roheisen.	Feinkörniges Roheisen.
Brunner	3,504 Proc.	3,593 Proc.
Berthier	3,820 „	4,020 „
Berzelius A.	3,950 „	4,080 „
Berzelius B.	3,853 „	4,040 „

R. Fresenius[1]) lieferte [im Anschluss an frühere Arbeiten von G. Lippert[2])] Beiträge zur Analyse des Roheisens. Indem wir hinsichtlich der Details der Untersuchung auf die treffliche Zeitschrift für analyt. Chemie selbst verweisen, führen wir nur an, dass der Verf. mit Bestimmtheit fand, dass nicht allein Aluminium, sondern auch Calcium und Magnesium in nicht oxydirtem Zustande in dem Roheisen vorkommen. Der chemisch gebundene Kohlenstoff wurde bestimmt durch directe Verbrennung des beim Auflösen des Eisens in heisser verdünnter Schwefelsäure entweichenden Gases und Auffangen der hierbei entstandenen und vom Wasserdampf befreiten Kohlensäure in gewogene Absorptionsapparate. Die Analyse eines schwarzen Roheisens (mit untergeordnetem Gehalte an chemisch gebundenem Kohlenstoff) ergab:

Eisen	93,279	Bestandtheile des Eisens.
Aluminium	0,028	
Mangan	0,388	
Chrom	0,027	
Vanadin	0,012	
Kupfer	0,009	
Arsen	0,015	
Antimon	0,011	
Kobalt und Nickel	0,035	
Zink	Spr.	
Calcium	0,072	
Magnesium	0,010	
Titan	0,024	
Phosphor	0,459	
Schwefel	0,036	
Silicium	3,265	
Chem. geb. Kohlenstoff	0,086	
Graphit	2,171	
Kieselsäure	0,069	Bestandtheile der vom Eisen eingeschlossenen Schlacke.
Kalkerde	0,067	
Magnesia	0,004	
Thonerde	0,028	
Eisenoxydul	0,003	
	100,098	

1) R. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 69—77. (Die Resultate der Analyse sind auch mitgetheilt Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 376.)

2) Jahresbericht 1863 p. 19.

Die Schlacke enthielt in 100 Theilen:

Kieselsäure	41
Kalkerde	39
Magnesia	2
Thonerde	16
Eisenoxydul	2

Phipson[1]) stellte Untersuchungen an über die verschiedenen allotropischen Modificationen des Siliciums[2]) im Gusseisen und deren Einfluss auf das Bessemern. Wie der Kohlenstoff in zwei verschiedenen Formen *a* C (chemisch gebunden) und *b* C (Graphit), so existirt auch das Silicium nach dem Verf. in zwei Zuständen: *a* Si und *b* Si in dem Gusseisen und je nachdem die eine oder die andere dieser beiden Formen vorwaltet, ist der Einfluss derselben auf die betreffende Eisensorte, namentlich bei der Umwandlung derselben in Stahl nach Bessemer's Verfahren, sehr verschieden. Als der Verf. einige an Kohlenstoff und Silicium reiche Gusseisensorten analysirte, beobachtete er stets, dass die Gesammtmenge des Siliciums sich gerade so wie die des Kohlenstoffes in zwei Portionen, *a* Si und *b* Si, spaltete, und dass, je nachdem dieser oder jener Theil vorwiegend war, die Eisensorte sich zur Stahlfabrikation eignete oder nicht. Vorausgesetzt, dass das Eisen nur Spuren von Schwefel und Phosphor enthält, scheint bezüglich der Stahlbildung sehr wenig darauf anzukommen, wie gross der Kohlenstoff- und Siliciumgehalt ist, wenn nur beide Elemente fast ganz in freiem Zustande, d. h. in den Formen *b* C und *b* Si vorhanden sind. In allen Gusseisensorten, welche beim Bessemerprocesse leicht Stahl geben, waltet *b* C (Graphit) vor und dasselbe gilt für das Silicium: nur solche Gusseisensorten, welche viel *b* Si oder vielmehr sehr wenig *a* Si haben, können nach Bessemer's Verfahren mit einigem Erfolge auf Stahl verarbeitet werden. Beim Auflösen des Gusseisens in einer Säure setzt sich *b* C in glänzenden Graphitschüppchen ab, während *a* C Kohlenwasserstoff giebt. Aehnlich verhält sich das Silicium. Der Verf. wendete zur Lösung des Eisens immer Königswasser an, sowol um die Bildung einer kleinen Menge Siliciumoxyd zu verhindern, als auch um Spuren von Siliciumwasserstoffgas, die sich bilden könnten, zu zerstören. In diesem Falle geht alle Kieselsäure, die vom *a* Si herrührt, in Lösung, während die aus *b* Si entstehende sich absetzt. Eine quantitative Analyse, durch welche man die Gesammtmenge des Kohlenstoffes oder des Siliciums erfährt, ist zur Beurthei-

---

1) Phipson, Compt. rend. LX p. 1030; Dingl. Journ. CLXXVII p. 388; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1167; Chem. Centralbl. 1865 p. 764; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 315.

2) Vergl. B. Kerl, Handbuch der metall. Hüttenkunde 1864 Bd. III p. 35—41.

lung der betreffenden Eisensorte, bezüglich ihrer Verwendung zur Stahlfabrikation ohne Werth, während eine Analyse, durch welche man *a* C und *b* C, *a* Si und *b* Si von einander trennt, hierüber sofort Gewissheit giebt. Folgende Versuche bestätigen dies: Es wurden drei Eisensorten, A, B und C, analysirt und Kohlenstoff, sowie Silicium im Ganzen bestimmt. Die Zusammensetzung derselben war fast identisch:

	A	B	C
Kohlenstoff	3,360	2,90	3,12
Silicium	4,200	3,96	4,23
Phosphor	0,013	0,01	0,01
Schwefel	0,021	0,05	0,06
Mangan	Spuren	0,01	Spuren
Eisen	92,400	92,40	92,80
	99,994	99,33	100,22

Es zeigte sich nun, dass A einen ziemlich guten Stahl, B einen sehr schlechten und sehr harten und C einen so schlechten Stahl gab, dass man denselben gar nicht verarbeiten konnte. Hiermit stimmen die Resultate der folgenden Analysen, bei denen man *a* C und *b* C, sowie *a* Si und *b* Si besonders bestimmte, überein.

		A	B	C	
Kohlenstoff	*a*C	0,30	0,40	0,32	Proc.
	*b*C	3,06	2,50	2,80	„
		3,36	2,90	3,12	Proc.
Silicium	*a*Si	0,98	1,81	2,60	„
	*b*Si	3,22	2,15	1,63	„
		4,20	3,96	4,23	Proc.

Man sieht deutlich, wie *a* Si im Verhältniss zu *b* Si bei der zweiten und dritten Sorte zunimmt. Die Probe A darf nicht als der Typus eines zur Bereitung von Bessemerstahl besonders geeigneten Gusseisens betrachtet werden; der Verf. hat diese Sorte nur gewählt, weil sie sich mit den übrigen beiden gut in Vergleichung stellen liess.

Max Buchner[1]) (in Gratz), welcher schon 1857 die Gegenwart von krystallisirtem Silicium im Gusseisen nachgewiesen hatte[2]), untersuchte in Folge der vorstehenden Mittheilungen von Phipson drei Roheisensorten. Er hat darin die Trennung des Siliciumgehaltes in *a* Si und *b* Si versucht und nachfolgende Resultate erhalten:

---

1) Max Buchner, Steiermärk. Industrie- u. Gewerbebl. 1865 Nr. 27; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 322.

2) Jahresbericht 1857 p. 8; vergl. auch R. Richter über das Vorkommen von krystallisirtem Silicium im Roheisen, Jahresber. 1862 p. 30.

	A. (grau).	B. (grau).	C. (Spiegel).
a Si	0,08	0,07	0,12
b Si	1,40	0,58	0,22
	1,48	0,65	0,32

Danach erscheint die Versuchsreihe, welche Phipson anführt, noch zu klein, um dessen Ansicht für bestätigt halten zu können; es dürfte aber kaum zu bezweifeln sein, dass ähnlich, wie beim Kohlenstoff, der Zustand, in welchem das Silicium im Eisen enthalten, beim Bessemern von Einfluss ist.

Auch V. Eggertz[1]) stellte Versuche an über die Bestimmung des Siliciums im Eisen, die insofern grosse Schwierigkeiten darbietet, als man selten Stabeisen oder Stahl findet, welcher absolut frei von Frischschlacke wäre. Es müsste mithin ein Mittel angewendet werden, welches das Eisen auflöst, ohne die Schlacke anzugreifen. Folgende Methode nun ist nach dem Verf. zur Bestimmung des Kiesel- und Schlackengehalts im Roheisen, Stabeisen und Stahl geeignet. 3 Grm. Stabeisen oder Stahl, welches ein Metallsieb mit höchstens 0,2 Dec. Linien Oeffnungen passirt hat (das Feilen oder Bohren muss vorsichtig ausgeführt werden, damit keine Schlacke verstäubt, auch das Zwischenkommen der geringsten Spur Eisenrost — z. B. von der benutzten Feile — zu der Probe sorgfältig vermieden wird), wird in kleinen Portionen zu 15 Grm. Jod gebracht, das man in einem Becher von etwa 100 Kubikcent. Fassungsraum mit 15 Kubikcent. Wasser übergossen hat, woraus die auf das Eisen oxydirend wirkende Luft zuvor ausgekocht worden ist. Mit einem Glasstab wird das Jod im Wasser umgerührt, um die Luft zu entfernen, welche am Jod adhärirt, wobei man gleichzeitig schwimmende Jodlamellen und Eisenpartikel zum Sinken zu bringen sucht. Der das Jod und Wasser enthaltende Becher wird mit einem Uhrglas bedeckt und in Eiswasser abgekühlt, ehe man das Eisen zusetzt, somit später während der Lösung des Eisens auf 0^{0} Temperatur gehalten. Während der ersten Stunden rührt man stündlich oder öfter, später weniger oft, mit einem Glasstab gehörig um. Bei der niedrigen Temperatur und einem vorsichtigen Zusetzen des Eisens (wodurch Erwärmung verhindert wird), kann man gewöhnlich die Auflösung bewirken, ohne dass Gasentwickelung wahrnehmbar ist, auch hat das Eisen bei dieser niederen Temperatur weniger Neigung sich zu oxydiren; durch Drücken und Reiben mit dem Glasstab sucht man die Lösung der Eisenpartikel zu beschleunigen, welche sich auf dem Boden des Bechers befinden können, und wenn keine solche weiter sichtbar sind, lässt man den Becher 24 Stunden lang in gewöhnlicher Laborationstemperatur stehen, oder noch besser in

1) V. Eggertz, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 377.

Eiswassertemperatur. Theile der Lösung, welche möglicherweise auf dem Glasstab oder den Becherwänden eingetrocknet sind, werden wohl mit der Lösung befeuchtet, ehe man Wasser zusetzt. Ungefähr 30 Kubikcent. Wasser (welches, um der Bildung basischer Salze vorzubeugen, eiskalt und luftfrei sein muss) werden sodann zugefügt, die Lösung wird umgerührt, man lässt selbige sich setzen und die Flüssigkeit wird nebst leichteren Kohlenpartikeln auf ein Filter von höchstens 2 Dec.-Zoll Durchmesser abgegossen. Dies wird ohne Unterbrechung fortgesetzt, bis man auf dem Boden des Bechers nur etwas schwereres dunkles Pulver von Schlacke u. dgl. sammt ein wenig Wasser zurückbehält. Setzt man hierzu ein Paar Tropfen Salzsäure (zu etwa 5 Kubikcent. Wasser) und rührt mit dem Glasstab um, so entwickelt sich Wasserstoffgas, sofern etwas metallisches Eisen ungelöst geblieben ist. Indessen wird die Lösung eiligst auf das Filter abgegossen, damit sie nicht auf die Schlacke wirkt. Beobachtete man Gasentwickelung, so verdünnt man mit Wasser und fügt ein wenig Jod oder Brom zur völligen Lösung des Eisens zu, nimmt sodann den Rückstand auf das Filter und wäscht ihn mit kaltem Wasser, so lange noch ein Paar Tropfen der in einen kleinen Porcellantiegel abtropfenden Flüssigkeit ein ungefähr gleich grosses Volumen einer vorher hineingebrachten Losung von 0,2 Proc. Blutlaugensalz in Wasser blau färben. (Eisenlösungen, welche 0,00001 Grm. Eisenoxyd pr. Kubikcentimeter enthalten, geben auf diese Weise, besonders nach Zusatz eines Tropfens Salpeter- oder Salzsäure, ganz deutliche Reactionen.) Das Filtrat wird zur Trockniss eingetrieben, wobei Jod fortsublimirt, und sodann mit 30 Kubikcent. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. versetzt und zur Abdunstung bei Seite gesetzt, um die Kieselsäure zu erhalten, welche darin aufgelöst sein kann.

Wünscht man gleichzeitig das Gewicht der Kohle[1]) zu bestimmen, so darf die Kohlenmasse nur mit Wasser abgewaschen werden, da die Salzsäure Schlacke auflöst, und das Filter muss vorher genau getrocknet und gewogen werden. Es wird sodann nebst Inhalt getrocknet, gewogen und verbrannt, der Rückstand gewogen. Dieser wird mit Sodalösung gekocht, um die Kieselsäure auszuziehen und wieder gewogen. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass ein wenig von der Kieselsäure, welche sich aus dem Silicium des Eisens gebildet hat, möglicherweise beim Trocknen und Glühen sich mit der Schlacke verbinden kann, so dass sie sich durch Sodalösung nicht ausziehen lässt; deshalb ist diese Methode bei genauen Kieselbestimmungen weniger zu empfehlen.

Bei der Anwendung von Brom als Lösungsmittel nimmt man

1) Jahresbericht 1863 p. 20.

davon zu 8 Grm. feinzertheiltem Eisen oder Stahl 6 Kubikcent. zu 60 Kubikcent. ausgekochtem und dann auf 0° abgekühltem Wasser, welche Temperatur man durch Einsetzen des Bechers in Eiswasser beibehält, bis die Auflösung erfolgt ist, wozu nur zwei bis drei Stunden erforderlich sind, während welcher Zeit man einige Male vorsichtig mit dem Glasstab umrührt. Bei heftigem Umrühren erfolgt die Lösung mitunter zu gewaltsam. Dann stellt man die Lösung auf den Tisch oder in Eiswasser und rührt sie dann und wann mit dem Glasstab um. Im Uebrigen ist das Verfahren dasselbe, wie bei Anwendung des Jodes. Brom wird unter Wasser aufbewahrt und mit einem in die Flasche geführten Glasrohr, dessen oberes Ende man während des Aufziehens mit dem Finger zuhält, herausgenommen.

v. Fellenberg[1]) lieferte Beiträge zur Statik der Eisendarstellung, die sich auf einige Eisenerze aus dem Berner Jura und auf einige daraus dargestellte Hohofenprodukte beziehen. Die Resultate der überaus beachtenswerthen Arbeit seien im Folgenden mitgetheilt:

a) *Analyse von Eisenerzen.* Die Eisenerze von Courroux, Cerneux und Grossefin ergaben nachstehende Zusammensetzung:

	Courroux.	Cerneux.	Grossefin.
Eisenoxyd	61,24	59,84	61,72
Verb. Kieselerde	10,05	11,54	9,12
Thonerde	10,81	11,65	10,38
Manganoxydul	0,40	—	0,23
Bleioxyd	0,26	—	0,20
Zinkoxyd	—	—	0,41
Chromoxyd und Vanadinsäure	0,43	0,22	0,20
Schwefelsäure	—	—	0,22
Phosphorsäure	0,33	0,11	1,00
Wasser	13,66	12,96	13,36
Thon	2,40	3,68	3,10
	99,58	100,00	99,94

Der dunkle und helle rothe Thon (Bolus), welcher das Dach der Eisensteinablagerungen bildet, enthält resp. 10,36 und 10,17 Proc. Eisenoxyd.

b) *Produkte der Hütte von Choindez.* Diese Hütte verschmilzt ausschliesslich die Erze von Cerneux und Grossefin, nachdem sie sorgfältig gewaschen, zu gleichen Theilen mit $^1/_3$ Portlandkalk als Fluss von nachstehender Zusammensetzung:

1) v. Fellenberg, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 194.

Kalkerde	54,67
Magnesia	0,26
Eisenoxyd	0,59
Kieselerde und Sand	1,14
Kohlensäure	43,24
	99,90

Fixe schlackengebende Bestandtheile 56,66 Proc.

10 Grm. des Erzgemenges mit 1,25 Grm. Portlandkalk beschickt gaben auf trocknem Wege 4,38 Grm. Roheisen und 3,19 Grm. Schlacken, also ein Ausbringen von 43—44 Proc., welches mit dem Ausbringen im Grossen übereinstimmt. Die Schlacke enthielt

Kieselerde	39,47 Proc.
Thonerde	38,22 „
Kalk- und Talkerde	22,24 „
	99,93 Proc.

Bei einem normalen Ofengang erhält man ein graues, weiches Roheisen bei einem Aufwand von 105 Proc. Kohlen und eine glasige, zähflüssige, schwarze, an den Kanten violett durchscheinende Schlacke von folgender Zusammensetzung:

Kieselerde	33,71
Thonerde	37,90
Kalk	28,04
Schwefelcalcium	0,23
Magnesia	0,42
Eisenoxydul	0,68
Manganoxydul	0,28
Kobaltoxyd	0,21
Kali	0,13
Natron	0,37

Die Schlacke entspricht der Zusammensetzung $3CaSi + 2AlSi$ ($3CaO,SiO_3 + 2Al_2O_3,SiO_3$) und das Verhältniss von $SiO_3 : Al_2O_3 : CaO$ ist 33,71 : 37,90 : 28,10.

Das Roheisen enthielt:

Kupfer	0,0117 Proc.
Mangan	0,0142 „
Kobalt	0,0252 „
Chrom	0,1650 „
Vanadium	0,0910 „
Phosphor	0,2077 „
Silicium	1,0712 „
Kohlenstoff, chem. gebunden	0,8550 „
Graphit	3,1050 „
Eisen	94,4540 „

Vergleicht man die Zusammensetzung des Roheisens mit der der Erze, so bemerkt man eine Verringerung des grössten Theils der Metalle in ersterem, nur Chrom und Vanadin finden sich fast ganz im Roheisen.

Der Schwefel ist ganz in der Schlacke geblieben und der Phosphorgehalt hat eine beträchtliche Verminderung erfahren. Das Roheisen eignet sich sowol für die Giesserei, als für die Stabeisenfabrikation. Das zu Gerlafingen bei Soleure aus diesem Roheisen dargestellte Frischeisen ist von so ausgezeichneter Qualität, dass die Bauingenieure die beiden Hängebrücken von Freiburg nur aus dem Eisen der Hütten des Berner Jura herstellen wollten. Solches weiches Eisen von Gerlafingen enthielt:

Kohlenstoff	0,054 Proc.
Silicium	0,063 „
Chrom und Vanadin	0,018 „

c) *Zinkische Ofenbrüche* hatten in derbem (a) und krystallisirtem Zustande (b) nachstehende Zusammensetzung:

	a.	b.
Zinkoxyd	94,65 Proc.	98,90 Proc.
Bleioxyd	3,01 „	0,07 „
Eisenoxyd	1,53 „	— „
Eisenoxydul	— „	0,72 „
Kohle	0,74 „	— „
Schwefel	0,02 „	— „
Kieselerde	— „	0,31 „
Dieselbe als Staub	0,90 „	— „

In den Ofenbrüchen findet sich auch metallisches Blei in Tropfen und Blättchen mit etwa $^1/_{10000}$ Silber.

Im Laboratorium des k. k. General-Probiramtes[1]) wurden in den Jahren 1863 und 1864 verschiedene Sorten Roheisen analysirt, die folgende Resultate ergaben:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.
Eisen	92,620	94,000	93,17	93,34	88,910	89,064	91,681	
Mangan	2,641	2,320	2,38	2,31	5,865	6,187	0,253	
Kupfer	0,050	0,033	0,10	0,10	0,180	0,210	Spr.	
Phosphor	0,039	0,023	0,03	0,03	0,036	0,030	0,940	
Schwefel	0,010	0,050	0,01	0,01	Spr.	Spr.	0,120	
Silicium	0,826	0,450	0,42	0,37	0,519	0,833	0,451	
Chrom	—	—	—	—				2,21—3,46
Kohlenst., chem.	0,870	2,160	3,73	0,53	3,982	2,574	0,524	
Graphit	3,200	6,440	Spr.	Spr.	0,065	0,442	2,618	
	100,256	99,476	99,84	99,69	99,557	99,340	99,587	

a—d, Roheisen von Neuberg, und zwar a, graues, b, weisses mit grauem Kern, c, Spiegeleisen, d, weissstrahlig; e, Spiegeleisen von Hradeck in Ungarn; f, grau halbirt ebendaher; g, graues Roheisen

1) Berg- und hüttenm. Jahrbuch etc. für das Jahr 1864 und Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 340.

von Wegierska gorka in Galizien; b, Roheisensorten von St. Stefan aus chromhaltigen Thoneisensteinen.

Die preuss. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen [1]) bringt zwei Analysen von Roheisen von Sayner Hütte:

	Spiegeleisen nach C. Bischof.	Geschütz-roheisen.
Graphit	—	2,79
Chemisch gebundener Kohlenstoff	4,24	0,538
Silicium	0,43	0,688
Schwefel	0,01	—
Phosphor	—	0,182
Mangan	0,14	1,111
Kupfer	—	0,326
Calcium	—	0,002
	4,82	5,737

A. K. Kerpely [2]) theilt Analysen von Eisenerzen (hauptsächlich Thoneisensteinen) einiger Banater Eisenhütten mit, hinsichtlich deren auf das Original verwiesen sei.

W. Köhler [3]) schildert die Hannoversche Eisenhütte Rothehütte (Oberharz). Die Hauptmasse der Erze besteht aus kieseligen und kalkigen Rotheisensteinen und thonigen Brauneisensteinen. Beim Gattiren der Erze hat man die Erzeugung eines sowol zur Giesserei, als zum Frischen geeigneten garen, nicht zu grauen Roheisens vor Augen, während man für die Giesserei allein ein mehr halbirtes Eisen wegen seiner grösseren Dichtigkeit vorziehen würde. Dadurch, dass man ein lichtgraues Roheisen bei etwas höherer Temperatur, als halbirtes, erbläst, wird dasselbe wegen vollständigerer Entfernung des Schwefels zum Frischen geeigneter, aber gleichzeitig auch für die Giesserei anwendbar. Ein solches hellgraues Roheisen entsteht etwa in einer Temperatur, bei welcher eine Bisilikatschlacke von Kalkerde und Thonerde (56 Kieselsäure, 30 Kalkerde, 14 Thonerde) schmilzt. Eine solche Schlacke ist die leichtflüssigste, welche unter ihren drei Bestandtheilen möglich ist. Dadurch, dass man den Thonerdegehalt im Vergleich zu den anderen Oberharzer Hütten, auf welchen halbirtes Eisen dargestellt wird, um einige Procent steigert und den Kalkgehalt um eben so viel zurücktreten lässt, wird die Schlacke etwas strengflüssiger und es erzeugt sich ein gareres Eisen, als auf den übrigen Hütten. Durch langjährige Erfahrungen mit dem Schmelzverhalten

1) Preuss. Zeitschrift 1864 XII p. 162; Dingl. Journ. CLXXVII p. 248; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 188.
2) A. K. Kerpely, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 242.
3) W. Köhler, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 208.

der verschiedenen Eisenerze bekannt, setzt man die Beschickungen empirisch zusammen und hat als Hauptkennzeichen für das richtig getroffene Verhältniss die Beschaffenheit des Roheisens und der Schlacke.

Das Roheisen besitzt bei guter Beschaffenheit eine feinkörnige Textur, mittelgraue Farbe mit häufiger Graphitausscheidung, ist weich und besitzt grosse Zähigkeit und Festigkeit, aber bei minderer Dichte, als die halbirten Sorten. Analysen haben dessen Zusammensetzung wie folgt ergeben:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.
Chem. geb. C.	1,08	2,10	1,81	0,86	—	0,69	0,62	0,72
Graphit	2,33	1,86	1,86	3,57	—	2,82	2,61	3,18
Si	1,97	0,99	2,56	2,30	1,760	1,53	1,34	1,32
S	0,0022	0,0064	0,0135	0,0021	0,015	0,023	0,022	0,014
P	0,34	0,29	—	0,60	0,010	0,15	0,15	0,103
Mn	0,21	—	—	0,374	—	0,16	0,36	0,487

a, Roheisen vom Juni 1861 nach Michaelis; aus der unten stehenden Beschickung c mit der Schlacke a gefallen. b, Roheisen von herabgedrückter Produktion zu Ende 1860, nach Dems. c, Roheisen von hoher Produktion von Anfang 1861, nach Dems. d, Roheisen vom Jahre 1859 nach F. Werlisch. e, Nach Bender. f und g, vom Januar 1865, nach Streng, ersteres gares, letzteres halbirtes Eisen. h, nach Dems., vom Januar 1864.

Die Schlacken sind bei tadelloser Beschaffenheit gut geflossen, hell- bis dunkelgrau in's Violette übergehend, mit muschligem Bruche und zu dünnen Fäden gezogen durchsichtig. Dieses sind Charaktere von Bisilikatschlacken, für deren Vorhandensein nachstehende Schlackenanalysen sprechen:

	a.		b.	
Kieselerde	56,82		55,39	
Thonerde	14,61		11,60	
Eisenoxyd	2,91	30,49	4,74	31,62
Manganoxydul	0,55		0,51	
Magnesia	2,16		1,94	
Kalk	24,87		24,48	
Kohlens.	0,59		0,29	

a, Schlacke bei einer Windtemperatur von 185° von der Beschickung c gefallen. b, Desgleichen bei 110° Windtemperatur von derselben Beschickung gefallen; bei kaltem Winde stieg der Gehalt an Eisenoxyd auf 6,97 Proc.

Die Zusammensetzung einiger Beschickungen ergiebt sich aus Nachstehendem:

	a.	b.
Kieselerde	24,35	25,15
Thonerde	7,16	3,12
Kalk	12,59	—
Kohlens. Kalk	—	15,79
Magnesia	0,75	0,10
Eisenoxyd	50,48	52,83
Manganoxydul	0,39	0,40
Schwefel	0,20	Spr.
Phosphor	0,16	0,003
Glühverlust	3,91	2,31

a, Beschickung vom Juni 1861 nach Michaelis. b, Beschickung vom Sept. 1861 nach Fuchs. In ersterer Beschickung verhielten sich Kieselerde- und Thonerde-Basen = 53,8 : 15,8 : 30,3.

Der Eisengehalt der Beschickung beträgt 36,5 Proc. nach der trocknen Probe, wobei auf 4 Th. Eisen etwa 5 Th. Schlacken kommen, was keinenfalls zu viel ist, wenn man berücksichtigt, dass durch das häufige Schöpfen im Herde dieses Verhältniss noch herabgedrückt wird. Zu einem Möller von 300 Kubikfuss schlägt man etwa 5 Kubikfuss Eisenfrischschlacken zu; steigt man mit dem Zusatze davon, so wird die Bildung von grauem Eisen beeinträchtigt. Das Möllern geschieht auf der Hüttensohle neben dem Hohofen und die Beschickung wird mittelst eines durch ein Wasserrad getriebenen verticalen Aufzuges zur Gicht geschafft. Bezüglich des Näheren der Hohofenconstruction und des Gebläses sei auf die Abhandlung verwiesen.

II. Schmelzvorrichtungen (Oefen, Gebläse), Darstellung von Roheisen.

E. Liebermeister[1]) (in Barmen) hat eine umfassende Arbeit über die Darstellung von Roheisen publicirt, aus welcher im Folgenden ein Auszug mitgetheilt wird. Zu einem rationellen Betrieb der Hohöfen ist vor Allem erforderlich, die *chemische Zusammensetzung* der *Erze und Zuschläge* genau zu kennen, da nur dann die richtige Gattirung, resp. Beschickung hergestellt werden kann. Bei sehr vielen Hohofenanlagen, namentlich den kleineren, findet indess kein rationeller Betrieb statt; man ist durch viele praktische Versuche zu einem, wie man glaubt, günstigen Resultat gelangt, bedenkt aber nicht, dass das erreichte Resultat doch noch lange nicht in wirthschaftlicher Beziehung das möglichst günstige ist und dass die befolgten Methoden noch mancher bedeutenden Verbesserung fähig sind. Beim Hohofenbetrieb ist das Resultat von sehr vielen Bedingungen abhängig. Diese Bedingungen beruhen theils auf lokalen Verhältnissen, wie die Lage der Hohöfen, Entfernung derselben von den Erz- und Kohlengruben, sowie von den

1) E. Liebermeister, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 160 u. 169.

Eisenbahnen, Flüssen oder Chausseen, von den Gewinnungskosten der verschiedenen Erze und der Kohlen, Höhe der Arbeitslöhne u. s. w., theils auf allgemeinen Verhältnissen. Von den lokalen Verhältnissen sieht der Verf. ab, da dieselben meist gegeben sind und nicht beliebig verändert werden können und da durch dieselben oft Veränderungen im Betrieb nothwendig werden.

Nachdem die Erze so vorbereitet sind, dass sie sich zum Verschmelzen eignen, schreitet man zur Gattirung derselben. Die Gattirung muss so gewählt werden, dass womöglich durch diese allein beim Verschmelzen eine vollständige Abscheidung der Gebirgsarten von den Erzen stattfindet. Eine vollständige Abscheidung wird dann eintreten, wenn Säuren (Kieselsäure) und Basen (meistens Kalk- und Thonerde) in dem Verhältniss in der Gattirung sind, dass diese Körper bei ihrer chemischen Verbindung eine Schlacke bilden, welche den richtigen Schmelzpunkt besitzt. In den meisten Fällen lässt sich dieses jedoch durch die Gattirung allein nicht erreichen und man ist genöthigt, einen Zuschlag zu geben, der meistens aus einer Basis bestehen muss, da diese gewöhnlich der fehlende Bestandtheil für die zu bildende Schlacke ist. Je grösser der Zuschlag ist, desto ungünstiger gestaltet sich das ökonomische Resultat des Ausbringens. Mit Hülfe der Analysen der Eisenerze und der Zuschläge, sowie der Erfahrungsresultate, welche man über den Schmelzpunkt der verschiedenen Silicate hat, kann man durch Anwendung der Stöchiometrie und Isomorphie die richtige Gattirung, resp. Beschickung herstellen. Verschiedene Schlackenanalysen zeigen, welcher Art die Zusammensetzung derselben sein muss. Nach Lindauer[1]) muss man mit dem Verhältniss der zu verschlackenden Erden innerhalb der Grenzen von

$$CaO, 2SiO_3 + Al_2O_3, 2SiO_3 \text{ und}$$
$$CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 \text{ bleiben.}$$

Mène[2]) theilt Analysen von Hohofenschlacken mit, welche er ohne Auswahl aus mehr als 300 von ihm ausgeführten Analysen heraus genommen hat. Es sind dieses sämmtlich Schlacken von Hohöfen, welche mit Kokes und heisser Gebläseluft betrieben wurden.

Die Resultate der Analysen führten zu folgenden Formeln:

$$Al_2O_3, SiO_3 + 5CaO, SiO_3$$
$$Al_2O_3, SiO_3 + 4CaO, SiO_3$$
$$Al_2O_3, SiO_3 + 3CaO, SiO_3$$
$$Al_2O_3, SiO_3 + 2CaO, SiO_3$$
$$Al_2O_3, SiO_3 + 7CaO, 2SiO_3$$
$$Al_2O_3, SiO_3 + 5CaO, 2SiO_3$$
$$Al_2O_3, SiO_3 + 3CaO, SiO_3$$

1) Lindauer, Berg- und hüttenm. Zeit. 1855 p. 109, 227.
2) Jahresbericht 1862 p. 23.

$Al_2O_3, SiO_3 + 7CaO, 2SiO_3$
$Al_2O_3, SiO_3 + 5CaO_3, SiO_3$
$Al_2O_3, SiO_3 + 5CaO, 3SiO_3$
$Al_2O_3, SiO_3 + 3CaO, 2SiO_3$

Nach den Analysen von Althans[1]) bestehen die Schlacken des Hohofens zu Concordiahütte bei Coblenz aus

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	S u. Verlust
a.	47,55	3,65	0,14	8,35	36,05	1,06	1,02	0,38	1,50
b.	48,1	10,4	„	3,9	31,5	1,0	2,8	1,8	0,4

Die Analysen ergaben die Formeln a, $3RO, 2SiO_3$, eines Bisilicats von Kalk mit untergeordnetem Mangangehalt; b, $2(3RO, 2SiO_3) + Al_2O_3, SiO_3$.

Was das Ausbringen bestimmter Roheisensorten anbelangt, so ist es von Vortheil, je nachdem eine gewisse Sorte dargestellt werden soll, auch die Gattirung und Beschickung zu modificiren. (Der Verf. macht hier auf Schafhäutl's[2]) wichtige und umfassende Untersuchungen aufmerksam, welche sich auf die Kenntniss der Bildung von weissem und grauem Roheisen beziehen.) Zur Darstellung von grauem Roheisen, welches bekanntlich nur bei hoher Temperatur entsteht, muss auch die Beschickung der Art sein, dass eine Schlacke resultirt, welche der im Ofen herrschenden Temperatur entspricht. Soll Roheisen dargestellt werden, welches später verpuddelt werden soll, so wird durch das Verhältniss des Brennmaterials zur Beschickung, sowie durch die Art der Beschickung ein mehr oder weniger weisses oder graues Roheisen erblasen, wie es sich durch die Praxis für den Puddelprocess geeignet herausgestellt hat. Es kommt hierbei indess auch noch wesentlich darauf an, ob von dem Roheisen mehr oder weniger Silicium, sowie andere Körper aufgenommen worden sind. Die Aufnahme des Siliciums ist zum Theil von der Höhe der Temperatur, bei der das Eisen erblasen wird, abhängig. Es hat sich gezeigt, dass bei höherer Temperatur erblasenes Roheisen mehr Silicium aufgenommen hat, als bei niedriger Temperatur erblasenes und dass namentlich bei Anwendung erhitzter Gebläseluft mehr Silicium in das Eisen eingeht, als bei Anwendung von kalter Luft. Dieser Gehalt an Silicium ist aber von der grössten Bedeutung für die Eigenschaften des Eisens. Es hat sich dieses ganz eclatant bei dem auf Sayner Hütte bei Coblenz dargestellten grauen Roheisen gezeigt, aus welchem gusseiserne Festungsgeschütze hergestellt wurden. Während die Geschütze, zu welchen mit erhitzter Luft erblasenes Roheisen verwandt wurde, oft schon bei der ersten stärkeren Ladung zersprangen, machte die Zersprengung der-

1) C. Althans, Annal. der Chemie u. Pharm. XCIV p. 348.
2) Schafhäutl, Journ. f. prakt. Chemie XIX p. 159; LXVII p. 257.

jenigen, zu welchen mit kalter Luft erblasenes Roheisen genommen worden war, die grössten Schwierigkeiten. Zur Darstellung dieses Roheisens wurden übrigens sehr reine Brauneisensteine verwendet und das Brennmaterial bestand nur aus Holzkohlen. Ist ferner die Beschickung reich an Kieselsäure, so geht unter sonst gleichen Umständen mehr Silicium in das Eisen ein, als wenn die Beschickung wenig Kieselsäure enthält.

Beim Gattiren der Erze ist ferner zu berücksichtigen, dass eine bestimmte Menge Schlacken im Verhältniss zu dem zu producirenden Eisen sich bilden kann. In den Handbüchern über Hüttenkunde sollen nach einem Durchschnitte der Angaben auf 100 Theile Roheisen im Allgemeinen 200 Theile Schlacken zu einem guten Hohofenbetrieb erforderlich sein. Doch sind dem Verf. mehrere Hohöfen bekannt, bei welchen ein durchaus rationeller Betrieb stattfindet und bei denen das Verhältniss der Schlacke zum Roheisen bedeutend geringer ist. So war z. B. bei einem Hohofen zu Sayner Hütte, in welchem sehr gutes Spiegeleisen erblasen wird, das Verhältniss der Schlacke zum Roheisen 56 : 100. Es wurde dieses Verhältniss zunächst durch Rechnung gefunden. Das Resultat des directen Versuchs stimmte damit sehr gut überein. Als nämlich die innerhalb 12 Stunden abgelassene Schlacke und das in dieser Zeit erhaltene Roheisen gewogen wurde, ergaben sich 1883 Pfd. Schlacke auf 3355 Pfd. Roheisen. Folgendes Beschickungsverhältniss hat sich als zweckmässig und vortheilhaft für die Darstellung von Spiegeleisen erwiesen: 12 Scheffel [1]) gerösteter Spatheisenstein (mit einem Eisengehalt von 49 Procent), 8 Scheffel Brauneisenstein (mit einem Eisengehalt von 47 Procent) und 12 Scheffel Kalkstein.

Sehr oft sind die Erze zu wenig reichhaltig, als dass auch bei richtiger Beschickungsmethode das Verhältniss der Schlacke zum Roheisen nicht geringer, als 2 : 1 ausfallen kann. Daher hat die oben angeführte Regel in zahlreichen Fällen annähernde Gültigkeit und ist nur vor zu weiter Verallgemeinerung zu warnen, da das Verhältniss je nach der Reichhaltigkeit der Erze wechseln muss. Ueber das Verhältniss der Schlackenmenge zum Roheisen, sowie über den Kokesverbrauch hat Kirchweger [2]) folgende bemerkenswerthe Angabe gemacht:

Namen der Hütte.	Schlackenmenge auf 100 Pfd. Roheisen.	Kokesverbrauch auf 100 Pfd. Roheisen.
Heinrichshütte	123	140
Belgischer Hohofen	200	170 weisses Roheisen.
„ „	200	200 graues Roheisen.

1) 1 Preuss. Scheffel = 54,96 Liter.
2) Jahresbericht 1860 p. 20.

Namen der Hütte.	Schlackenmenge auf 100 Pfd. Roheisen.	Kokesverbrauch auf 100 Pfd. Roheisen.
Niederrhein. Hohofen	167	170
Hasslinghauser „ (bei Schwelm in Westphalen)	170	176
Schottischer Hohofen .	100	210 (Steinkohlen.)

Betrachten wir jetzt die Bedingungen, welche bei der Darstellung der verschiedenen Roheisensorten zu erfüllen sind. Die Erzeugung von weissem sowol, als grauem Roheisen kann aus verschiedenartigen Erzen geschehen. Da zur Bildung von grauem Roheisen eine höhere Temperatur erforderlich ist, so muss bei der Darstellung desselben das Verhältniss der Kohlengicht zur Beschickungsgicht grösser genommen werden. Ausserdem muss die Beschickung so gewählt werden, dass ein Silicat entsteht, welches einen höheren Schmelzpunkt besitzt, als die Silicate bei der Darstellung von weissem Roheisen. Wie der Verf. früher schon gezeigt hat, ist für die Entstehung einer bestimmten Eisensorte die Beschickung und die daraus resultirende Schlacke von der grössten Wichtigkeit.

Zur Darstellung von grauem Roheisen wurde zu Sayner Hütte folgende Beschickung als zweckmässig befunden: Verschiedene Sorten Brauneisenstein 72 Scheffel (mit 46 Proc. Eisengehalt), 24 Scheffel thoniger Brauneisenstein (mit 34 Proc. Eisengehalt), 4 Scheffel Brauneisenstein (mit einem Eisengehalt von 40 Proc.) und 46 Scheffel Kalkstein. Der Hohofen zu Mühlhofen am Rhein, zwischen Neuwied und Coblenz gelegen, producirt meistens ein lichtgraues Roheisen, welches sich als sehr geeignet zur Stabeisenbereitung erwiesen hat. Dieses Roheisen wird mit folgender Beschickung erzeugt:

20 Scheffel	Brauneisenstein	(Eisengehalt	46 Proc.)
36 „	Spatheisenstein	„	40 „
14 „	thonigen Brauneisenstein	„	34 „
10 „	Rotheisenstein aus der Gegend von Dietz in Nassau	„	33 „
20 „	Rotheisenstein von Wetzlar	„	52 „
44 „	Kalkstein aus der Gegend von Oppenheim.		

Der Hohofen hat eine Höhe von $48^1/_2$ Fuss. Die Weite des Gestelles beträgt oben 4 Fuss und unten $3^1/_2$ Fuss. Der Kohlensack hat eine Weite von 15 Fuss. Der Ofen hat drei Formen. Es wird mit Düsen von $2^1/_2$ bis 3 Zoll Weite geblasen. Die Pressung des Windes beträgt durchschnittlich $2^3/_4$ Pfd. Ein Cylindergebläse von 80 Pferdekraft führt dem Ofen den Wind zu. Die tägliche Produktion beträgt 400 bis 500 Centner. Die Gichtgase werden abgeleitet und zur Feuerung des Dampfkessels und zur Erwärmung des Windes benutzt. Der Wind wird durchschnittlich 190° C. erwärmt. Die Kohlengicht besteht aus 20 Ctr. Kokes und die Erzgicht aus 35 bis 40 Ctr. Beschickung.

Bei sehr leichtflüssigen Erzen hat es oft grosse Schwierigkeiten, blos durch Anwendung eines bestimmten Verhältnisses der Beschickung zum Brennmaterial und durch geeignete Zuschläge graues Roheisen darzustellen. Gewöhnlich ist dabei noch die Construction des Ofens, die Menge und Pressung des Windes, die Anzahl der Formen etc. zu modificiren. So wird auf der Hasslinghauser Hütte in Westphalen graues Roheisen aus leichtflüssigem Erz (Blackband) dargestellt. Die Erzeugung von grauem Roheisen wurde nur möglich bei weitem Gestell. Es ist dieses freilich dem hüttenmännischen Grundsatz, nach welchem die Bildung von grauem Roheisen durch ein enges und hohes Gestell begünstigt werden soll, zuwider. Doch ist dabei in Betracht zu ziehen, dass der betreffende Hohofen sechs Formen hat, dass die Düsen 26 Linien weit sind und dass mit $3^1/_2$ bis 4 Pfd. Pressung geblasen wird.

Im Allgemeinen eignen sich zur Darstellung von grauem Roheisen am besten diejenigen Erze, welche nicht zu den leichtflüssigen gehören, während sich aus leichtflüssigen am leichtesten weisses Roheisen darstellen lässt. Die Bildung von weissem und grauem Roheisen wird durch Beimengungen von Silicium, Phosphor, Arsenik und andern schädlichen aus den Erzen aufgenommenen Bestandtheilen wenig oder gar nicht modificirt, wenn auch freilich die Qualität des Produkts dadurch sehr beeinträchtigt werden kann.

Anders verhält es sich mit der Darstellung von Spiegeleisen. Spiegeleisen kann nur aus verhältnissmässig reinen, leichtreducirbaren und leichtflüssigen Erzen dargestellt werden. Ein grosser Mangangehalt der Erze ist erwünscht, da dadurch die Schlacke leichtflüssiger wird, was eine Hauptbedingung bei der Spiegeleisenerzeugung ist. Eine andere Wirkung scheint das Mangan nicht auf den Schmelzprocess auszuüben. Für die Spiegeleisenbereitung ist ferner erforderlich, dass die Zuschläge rein sind und die Beschickung so hergestellt wird, dass eine an Kieselerde arme Schlacke resultirt. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur in der Schmelzzone möglichst niedrig wird, weil sonst stets graues Roheisen entsteht. Ferner muss, nachdem den Eisensauerstoffverbindungen in der Reductionszone der Sauerstoff entzogen worden ist, das Eisen hinreichend mit kohlenden Gasarten und Kohle in Berührung kommen, damit es sich mit Kohlenstoff sättigen kann. Im Allgemeinen ist mit dem Auftreten von vielen kohlenden Gasarten in den Hohöfen eine hohe Temperatur verbunden; da aber gerade eine solche in diesem Falle nicht eintreten darf, so muss besondere Aufmerksamkeit darauf verwendet werden, den ganzen Process so zu leiten, dass trotzdem eine zu hohe Temperatur vermieden wird. Da die Temperatur im Schmelzraum auch den Hitzegrad in der Reductionszone bedingt, so können nur solche Erze, welche bei der Temperatur, welche

in der Reductionszone herrscht, zur Reduction fähig sind, auch vollständig reducirt werden und richtig beschaffen in die verschiedenen Zonen gelangen. Wollte man dichte, schwer reducirbare Erze, wie Eisenglanz oder Rotheisenstein zur Spiegeleisenfabrikation verwenden, so würden dieselben in der Reductionszone nicht reducirt werden und in dem Schmelzraum entweder noch nicht einmal vollständig reducirt oder doch zu schwach gekohlt anlangen. Im ersteren Falle würden Eisenverluste eintreten, in beiden Fällen würde sich kein Spiegeleisen bilden können. Man würde entweder ein weisses Roheisen oder ein mehr oder weniger stahl- oder schmiedeeisenartiges Produkt erhalten, welches letztere aber nicht flüssig werden würde. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, müsste man Temperaturerhöhung eintreten lassen und diese würde die Bildung von Spiegeleisen verhindern.

Sind die Erze zwar leicht reducirbar, aber an und für sich strengflüssig, so wird die Einwirkung der Schlackenbestandtheile der Erze auf die Zuschläge nicht immer vollständig erfolgen können; die Schlackenbestandtheile werden nicht in Fluss gerathen, sich also nicht abscheiden können und ausserdem könnte dann die Schlacke das Eisen vor der Form nicht vor der Gebläseluft schützen. Die Beschickung für Spiegeleisen muss so sein, dass die Gebirgsarten der Erze und die Zuschläge bei der Temperatur, wie sie in der Schmelzzone herrscht, aufeinander einwirken können und vollständig schmelzen. Ferner darf der Kieselsäuregehalt der Beschickung nicht zu hoch sein, damit die Affinität der Basen zur Kieselsäure die Reduction eines grösseren Theiles der Kieselsäure verhindern kann. Dadurch wird der Aufnahme des Eisens an Silicium vorgebeugt und das Eisen kann die erforderliche Kohlungsstufe erreichen, was bei grösserem Siliciumgehalt nicht stattfinden kann. Uebrigens ist schon die niedrige Temperatur in der Schmelzzone ein Hinderniss für die Entstehung einer grösseren Quantität von Silicium. Der Temperaturerhöhung im Schmelzraume kann durch verschiedene Mittel entgegengearbeitet werden. Einer zu hohen Temperatur wird vorgebeugt durch die Zuführung einer schwach gepressten und wenig erwärmten Gebläseluft. Ferner muss die relative Menge der Gebläseluft gering sein. Ausserdem wirken noch günstig die Anwendung ungerösteter feuchter Erze, feuchter Zuschläge, unvollkommen verkohlter und feuchter Brennmaterialien, Ableitung der Gichtgase und ein weiter und niedriger Ofen. Die Anwendung einer relativ geringen Menge Brennmaterial hat ihre bestimmten Grenzen, da eine zur Sättigung des Eisens hinreichende Menge Kohlenstoff vorhanden sein muss.

Um auch andere Erze, wie die früher als besonders geeignet angeführten bei der Darstellung von Spiegeleisen zu verwerthen, mussten dieselben so vorbereitet werden, dass sie bei der in der Reductionszone

herrschenden Temperatur reducirbar wurden; zugleich dürften dieselben nicht zu strengflüssig sein, so dass durch passende Zuschläge eine leichtflüssige Schlacke hergestellt werden könnte.

Um aus schwer reducirbaren Erzen Spiegeleisen darzustellen, muss die Temperatur in der Reductionszone eine höhere sein, als gewöhnlich bei der Spiegeleisenbereitung, ohne dass jedoch in der Schmelzzone eine Temperaturerhöhung eintritt. Der Unterschied der Temperatur in der Schmelzzone und der Reductionszone darf nicht so bedeutend sein, wie dieses beim gewöhnlichen Hohofenbetrieb der Fall ist.

Schon seit längerer Zeit sucht man auch aus den Frischschlacken[1]) deren Eisengehalt nicht unbeträchtlich ist, das Eisen durch den Hohofenprocess zu gewinnen. Gewöhnlich werden diese Schlacken, mit der Beschickung vermischt, ohne alle weitere Vorbereitung im Hohofen verschmolzen. Wenn diese Schlacken ohne Vorbereitung dem Schmelzprocess im Hohofen unterworfen werden, so kann erst dann eine vollständige Reduction und Kohlung stattfinden, nachdem Zersetzung und Schmelzung der Schlacke stattgefunden hat. Die reducirenden und kohlenden Gasarten, sowie die Kohle sind wol nicht im Stande, eher eine vollständige Reduction und Kohlung zu bewirken, bis die Kieselsäure durch den Kalk vom Eisenoxydul getrennt ist. Vielleicht wird auch ein Theil des Eisenoxyduls reducirt, aber keinenfalls sämmtlich darin enthaltenes Eisenoxydul. Nach der Schmelzung, die bei einem normalen Hohofengange erst nach der Reduction und beinahe vollständig erfolgter Kohlung eintreten darf, ist das Eisenoxydul frei geworden. Dieses passirt das Gestell und müsste dann hier reducirt und gekohlt werden. Dieser Process kann nicht vollständig vor sich gehen, denn der Weg und die Zeit sind nicht ausreichend, ausserdem wird die Reduction und die Kohlung durch die flüssige Schlacke verhindert. Es kann also kein wirkliches Roheisen, sondern nur schwach gekohltes Eisen, vielleicht aber auch nicht einmal vollständig reducirtes Eisenoxydul resultiren. Dieses Eisen wird sich nun mit dem aus den Eisenerzen gebildeten Roheisen verbinden und nur in dem Falle keinen ungünstigen Einfluss auf den Schmelzprocess ausüben, so lange die Quantität der aufgegebenen Puddelschlacke gering ist[2]). Werden grössere Massen Puddelschlacke mit der Beschickung verschmolzen, so erhält man Eisen, welches wegen seines geringen Kohlenstoffgehalts bei der in der Schmelzzone herrschenden Temperatur nicht flüssig ist und zu den bekannten Uebelständen Veranlassung giebt.

---

1) Jahresbericht 1862 p. 27; 1863 p. 26; 1864 p. 44.

2) Nach Minary und Soudry reducirt sich aus Frischschlacken das Eisenoxydul, nicht aber die Kieselsäure durch Kohle, wenn erstere längere Zeit einer nicht zu hohen Temperatur ausgesetzt worden.

Durch Unterhalten eines übergaren Ganges kann die Bildung des zu gering gekohlten Eisens vermieden werden, doch würde ein grösserer Zusatz von Puddelschlacke die oben erwähnten Uebelstände nicht aufheben können. Es ist deshalb nothwendig, dass, falls grössere Mengen Puddelschlacke verhüttet werden sollen, dieselben so vorbereitet werden, dass beim Verschmelzen keine Störungen im Betrieb eintreten können.

Verschiedene Vorschläge zur Verhüttung der Puddelschlacke sind unter Andern gemacht worden von Hinde[1]). Nach demselben sollen die Schlacken mit gebranntem Kalk oder Kalkstein gemengt in einem mit Zügen und aussen liegenden Feuerungen versehenen Schachtofen calcinirt werden, um sie für den Schmelzprocess im Hohofen vorzubereiten. Das Verfahren von Lang[2]) besteht darin, dass diese Schlacken in inniger Berührung mit der zur Reduction und Kohlung des Eisens erforderlichen Kohle und den nöthigen Verschlackungsmitteln verschmolzen werden. Zu diesem Zwecke wird die gepochte Schlacke mit gelöschtem Kalk und gepulverter Kohle gemengt, die Masse getrocknet und später in faustgrossen Stücken zerkleinert, welche sich jetzt zum Verschmelzen eignen. —

An der Verbesserung des Hohofenbetriebes ist in den letzten Decennien viel gearbeitet, aber doch sind verhältnissmässig nur wenig Neuerungen in die Praxis aufgenommen worden. Fabry[3]) hat einen Hohofen construirt, welcher mit Steinkohlen beschickt werden soll. In Schottland bedient man sich bekanntlich schon seit längerer Zeit der Steinkohlen zum Hohofenbetrieb. Die Hauptursache, weshalb die Steinkohlen nicht allgemein statt Kokes angewandt werden, sind, dass bei der jetzt gebräuchlichen Methode des Hohofenbetriebs immer Unregelmässigkeit und Störungen entstehen, indem die Schmelzsäule zu dicht wird und der grössere Schwefelgehalt der Steinkohlen nachtheilig auf das Eisen wirkt. Wedding[4]) empfiehlt zur Darstellung von Roheisen mittelst Steinkohlen weite und niedrige Oefen, sowie weite Gichten, damit die Verkokung möglichst vollständig vor sich gehen kann. Die Gicht ist geschlossen und mit Ableitung versehen, wodurch der Zutritt der Luft zur Oberfläche der Gicht gehindert wird.

Gurlt[5]) hat, davon ausgehend, dass die Reduction der Oxyde des Eisens keines Kohlenstoffs in festem Zustand bedarf, versucht, durch gasförmige Brennstoffe Roheisen zu erzeugen. Die Ausführung

1) Hinde, Berg- und hüttenm. Zeit. 1860 p. 11, 39.
2) Jahresbericht 1862 p. 27.
3) Fabry, Dingl. Journ. CXXXVIII p. 207.
4) Wedding, Berg- und hüttenm. Zeit. 1862 p. 255.
5) Jahresbericht 1856 p. 7.

dieser Idee ist auf Schwierigkeiten gestossen und hat diese Methode der Eisenerzeugung bis jetzt keinen Eingang in der Praxis gefunden.

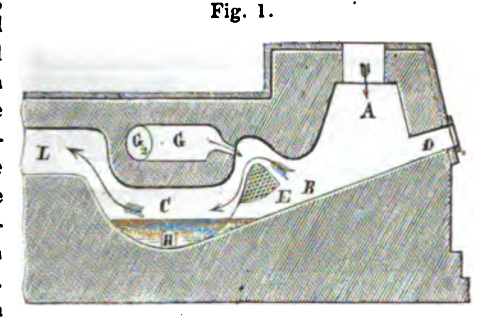
Alger[1]) hat einen Hohofen construirt, welcher eine weit grössere Capacität hat, als die gebräuchlichen und dessen Querschnitt statt der bisherigen kreisförmigen, viereckigen oder polygonalen Gestalt elliptisch ist. Unter Berücksichtigung dieser Vorschläge hat Abt[2]) Aenderungen in der Form der Hohöfen empfohlen, welche sich ebenfalls auf die Schachtconstruktion derselben beziehen und wodurch eine grössere Roheisenproduktion ermöglicht werden soll. Slate[3]) hat die Construktion eines Hohofens für England patentirt erhalten. Es soll bei dieser Anordnung das Brennmaterial so lange vor der Verbrennung geschützt werden, bis es in die Zone des Ofens gelangt, in welcher die durch die Verbrennung entstehende Wärme wirklich realisirt wird. Er sucht dieses dadurch zu erreichen, dass er bei weiter Gicht des Ofens eine Brücke über derselben anbringt und von dem mittleren Theil der Brücke aus einen gusseisernen Cylinder bis ziemlich weit unter die Oberfläche der Beschickung heruntergehen lässt. Das Brennmaterial wird durch den Cylinder aufgegeben, die Beschickung und ein geringer Theil des Brennmaterials an den Seiten der Brücke direct in die Gicht. Bell[4]) hat Vorschläge gemacht in Betreff der Benutzung der durch die Kohlenoxydgase der Gicht zu erzeugenden Wärme. Er giebt dem Ofen einen Aufsatz auf der Gicht und leitet Luft in den obern Theil des Ofens. Tunner[5]) hat Untersuchungen über den Hohofenprocess angestellt. Die Resultate seiner Untersuchungen weichen häufig von der bisherigen Theorie ab. A. Thoma[6]) suchte, um die häufig vorkommenden Anomalien bei der Darstellung von Roheisen in einem Hohofen zu beseitigen, die Processe der Reduktion der Eisenerze, der Kohlung und Schmelzung des Eisens getrennt für sich durchzuführen. M. Cazes[7]) macht auf die verschiedenen Mittel aufmerksam, welche zu einer vortheilhaften Erzeugung von Roheisen dienen, wie Grösse der Oefen zur grösseren Ausnutzung des Brennmaterials, vortheilhaftes Windquantum, Windpressung, Erwärmung der Gebläseluft, Ableitung der Gichtgase etc. und bemerkt, dass bei manchen Hüttenwerken der Betrieb noch fehlerhaft sei und durch Realisirung seines Verfahrens bedeutende Ersparnisse herbeigeführt werden könnten. Endlich sei noch der Rachette'sche Hohofen angeführt, welcher durch seine

1) Jahresbericht 1858 p. 12.
2) Jahresbericht 1859 p. 15.
3) Jahresbericht 1859 p. 14.
4) Jahresbericht 1859 p. 15.
5) Jahresbericht 1860 p. 20.
6) Jahresbericht 1860 p. 23.
7) Jahresbericht 1862 p. 20.

grosse Leistungsfähigkeit, durch bessere Vertheilung der Gebläseluft und durch geringere Wärmeverluste wegen der in den Ofenwänden befindlichen Luftkanäle sich auszeichnen soll. Nach Tunner beruhen die Vortheile des neuen Ofens auf der gleichmässigeren Vertheilung der Gebläseluft.

E. B. Wilson[1]) construirte Oefen zur Gewinnung des Eisens (und anderer Metalle). Fig. 1 ist der Längendurchschnitt eines zur Reduktion der Erze oder zum Schmelzen von Metallen bei unmittelbarer Berührung mit dem Brennmaterial bestimmten Ofens. *A* ist der zum Aufgeben der Gichten oben offene Schacht. Die Sohle bildet eine schiefe Ebene und geht bis zur Gasse *B*, durch welche das geschmolzene Metall in den Sumpf *C* fliesst. Die Thür *D* dient zum Reinigen der Ofensohle.

Fig. 1.



Die schräge geführten Canäle *E*, *E* communiciren mit der Kammer *C*, in die auch noch mehrere andere Züge G^1 münden, welche aus einer durch den Canal G^2 mit der äusseren Luft in Verbindung stehenden Kammer *G* kommen. *H* ist das Auge oder Stichloch, *L* der aus der Kammer *C* in die Esse führende Fuchs, welcher gleich dem Zuge G^2 mit einem Register versehen ist. Nachdem die Beschickung aufgegeben und der Ofen angefeuert worden ist, wird die Verbrennung von der durch die Gichtöffnung eindringenden Luft unterhalten; die durch die Züge *E* in die Kammer *C* gelangenden Gase treffen hier mit der durch die Canäle G^1 eindringenden Luft zusammen, entzünden sich, streichen über den Sumpf *C* hinweg und entweichen durch den Fuchs *L* in die Esse. Das geschmolzene Metall fliesst durch die Gasse *B* in den Sumpf *C* und ist hier der Flamme der Gase ausgesetzt, bis es durch das Auge oder Stichloch *H* abgestochen wird. Die Richtung des Luft- und Gasstroms wird durch die Pfeile angedeutet. An der Seite des Sumpfes ist eine Thür zum Abziehen der Schlacke etc. angebracht.

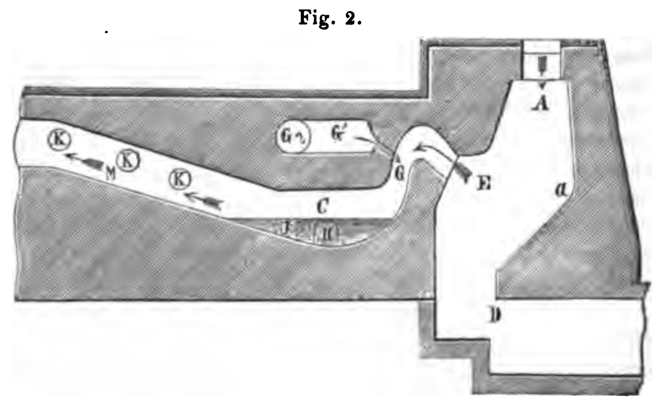
Fig. 2 ist der Längendurchschnitt eines zweiten Ofens, welcher zur Reduktion der Erze und zum Ein- oder Umschmelzen von Metallen bestimmt ist, ohne dass dieselben mit dem Brennmaterial in unmittel-

---

1) E. B. Wilson, Revue universelle des mines XVI p. 371; Dingl. Journ. CLXXVI p. 291; Polyt. Centralbl. 1865 p. 291.

bare Berührung kommen. Dieses letztere wird durch den oben gleichfalls offenen und mit einem Aschenfalle *D* versehenen Schacht aufgegeben. Die Züge *E* und *G* und die Canäle G^2, sowie die Kammer G^1 haben dieselbe Bestimmung wie bei dem vorigen Ofen. Das Schmelzgut, beziehungsweise die Beschickung wird auf die geneigte Sohle *M* aufgegeben, wo sie der Wirkung der Flamme und der Verbrennungsprodukte ausgesetzt ist; das geschmolzene Metall sammelt sich im

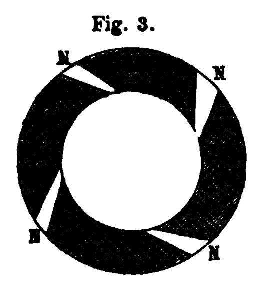
Fig. 2.



Sumpfe *C* an und wird aus diesem durch den Stich *H* abgestochen. Die Oeffnung *J* dient zum Abziehen der Schlacke. Der Sumpf *C* kann auch an das andere Ende des Ofens zu liegen kommen; dann muss natürlich die Sohle nach der entgegengesetzten Richtung geneigt sein. Die durch Thüren oder Schieber verschliessbaren Oeffnungen *K*, *K* sind zum Aufgeben der Beschickung bestimmt, was mittelst eines halb cylindrischen Troges geschieht, der, sobald er im Ofen ist, umgedreht wird. Zwar zeigt Fig. 1 nur die Combination eines einzigen Raffinirraumes mit einem Reduktionsraume und Fig. 2 die Verbindung eines einzigen Schmelz- und Reduktionsraumes mit einem Heiz- oder Feuerraum; allein es lassen sich begreiflicher Weise zwei oder mehre Fein- oder Raffinir- und Schmelzkammern mit einem einzigen Reduktionsraume, in welchem die zu reducirende Beschickung mit dem Brennmaterial gemengt ist, verbinden. Zur Erzielung einer rascheren Verbrennung der Gase lassen sich auch unterhalb der Gichtöffnung im Schachtgemäuer bis nahe zur Sohle des Schachtes Oeffnungen anbringen, welche der Luft den Zutritt erleichtern, und, wenn mit gepresstem Winde gearbeitet werden soll, mit dem Gebläse in Verbindung gesetzt werden können. Auch kann man die Gicht verschliessen und in dem Verschlusse derselben eine Form mit Düse anbringen, durch welche dann der Wind oder ein Dampfstrom in der Richtung von oben nach

unten eingepresst wird. Für diesen Fall muss der Gichtdeckel mit einem zum Aufgeben der Beschickung dienenden Sumpfe versehen und sämmtliche Luftzuführungsöffnungen müssen mit der Gebläsemaschine in Verbindung gesetzt werden. Soll endlich der Ofen zum Feinen oder zum Puddeln von Roheisen angewendet werden, so ersetzt man die Züge *G* durch Düsen *N*, *N* (Fig. 3), welche am unteren Theil des Sumpfes *C* unterhalb der Oberfläche des geschmolzenen Metalls angebracht werden, so dass das letztere beim Anlassen des Gebläses aufgerührt und in eine kreisförmige Bewegung versetzt wird.

Fig. 3.



Price[1]) construirte einen Eisenschmelzofen; seine Construktion bezieht sich auf Kupolöfen, Oefen mit gepresstem Winde und andere derartige Oefen, welche zur Fabrikation, zum Umschmelzen oder zur Produktion von Roheisen, Stahl oder anderen Metallen dienen; ferner auf die zum Feinen des Roheisens und zur Darstellung von Stahl durch Injection von Luft oder Gas oder mittelst des Bessemer-Processes dienenden Schmelzgefässe (Tiegel und Birnen). Der Urheber empfiehlt dieselben so zu construiren, dass sie von einem guss- oder schmiedeeisernen Mantel gänzlich oder nur zum Theil umgeben sind, so dass also ein Hohlraum entsteht, in welchem ein Luft- oder Wasser-, oder Dampfstrom circuliren kann, wodurch die Wandungen der Oefen und Schmelzgefässe vor den zerstörenden Wirkungen der Hitze und der Beschickung geschützt werden. Sollen die zur Umwandlung des Roheisens in Stabeisen oder Stahl dienenden Schmelztiegel mit einem solchen Mantel versehen werden, der dann beweglich sein muss, so wird derselbe so eingerichtet, dass er gänzlich geschlossen und nur mit den zur Zuleitung und Ableitung der Luft etc. nöthigen Oeffnungen versehen ist, so dass also weder Luft, noch Wasser, noch Dampf entweichen kann, ausgenommen durch eine besondere Oeffnung, dann, wenn die Apparate zur Entleerung ihres Inhaltes in Bewegung gesetzt werden müssen. Die inneren Wandungen können mit Chamotte oder feuerfestem Thon beschlagen oder mit dergleichen Steinen ausgefüttert werden.

Fabry[2]) redet der Anwendung von mageren Steinkohlen in den Hohöfen das Wort und liess sich eine darauf bezügliche Hohofenconstruction patentiren.

---

1) Price, Revue univers. 1864 XVI p. 376; Dingl. Journ. CLXXVI p. 293.

2) Fabry, Revue universelle 8 année, 4 livraison p. 179; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 44.

L. Rinmann und B. Fernqvist[1]) haben Untersuchungen über Zusammensetzung, Pressung und Temperatur der Hohofengase angestellt, die sich an die früheren Untersuchungen von Ebelmen, Th. Scheerer, Bunsen u. A. anschliessen. Die umfangreiche Arbeit gestattet nicht wol einen Auszug.

Pauli[2]) verwendet die Hohofenschlacke in der Weise, dass er in die flüssige Schlacke Gebläsewind bläst, wobei sie in eine wollige Masse verwandelt wird, die man fein mahlt und mit Kalk mengt. Aus der Masse werden Steine geformt, welche an der Luft getrocknet werden. Auch Bönisch[3]) verwendet die Schlacken zu baulichen Zwecken.

H. Vogler[4]) giebt allgemeine Formeln zur Vorausberechnung der Darstellungskosten des Roheisens, sowie zur Werthbestimmung der Eisenerze und Zuschläge. Die Arbeit lässt keinen Auszug zu.

Die Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen[5]) bespricht die Erzeugung von sogenanntem Qualitätseisen, worunter man das zur Stahlbereitung geeignete Roheisen, aus Spatheisensteinen mit Holzkohlen erzeugt, versteht, während als nicht qualitätsmässiges Roheisen dasjenige gilt, welches keinen brauchbaren Stahl, sondern nur ordinäres Schmiedeeisen oder gemeine Gusswaare giebt. Die österreichische Eisenindustrie hat zur Begegnung der ausländischen Concurrenz die Aufgabe, ihr Qualitätsroheisen billiger zu produciren, um dessen Verbrauch beim Bau- und Maschinenwesen zu erleichtern, sowie die Qualität der geringeren Eisensorten zu verbessern, um deren allgemeine Anwendbarkeit zu steigern und ihrem Zuströmen vom Auslande entgegen zu wirken. Die Qualität des letzteren Roheisens hängt hauptsächlich von dem Gehalt an Schwefel, Phosphor und Silicium ab. — Beim Rösten und Verwittern der Erze würde sich ein Schwefelgehalt nur hinreichend entfernen lassen, wenn das Material im gepulverten Zustande zur Anwendung kommt, aus Kokes durch gepulverten Kalk. Ihr Gehalt an Einfach-Schwefeleisen zerlegt sich erst beim Verbrennen vor der Form, die entwickelte schweflige Säure giebt beim Aufsteigen im glühenden Kohlenstoff Kohlenoxyd und Schwefelkohlen-

---

1) L. Rinmann und B. Fernqvist, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 257, 265 und 405.

2) Pauli, Mining and smelt. magaz. 1864 VI Nr. 34; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 44.

3) Bönisch, Erbkam's Zeitschrift für Bauwesen 1865 p. 383; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1194.

4) H. Vogler, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 13.

5) Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1864 Nr. 49; im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 171.

stoff, welcher letztere Eisenoxydul oder schon reducirtes Eisen in Schwefeleisen umwandelt, welches dann grossentheils im Roheisen bleibt. Kommt aber die schweflige Säure mit gepulvertem Kalk in innige Berührung, so entsteht Schwefelcalcium, welches in die Schlacke geht. Kalk scheint in Weissglühhitze auch schon fertig gebildetes Schwefeleisen zu zersetzen. Gyps und Schwerspath im Erz bringen dem Eisen keine Gefahr, da sie zu Schwefelmetallen reducirt in die Schlacke gehen. Entgeht aber ein Theil dieser Stoffe der Reduktion, so treibt die Kieselsäure im Schmelzraum die Schwefelsäure aus, es entsteht schweflige Säure und diese wirkt in vorheriger Weise. Ein Kochsalzzuschlag setzt sich mit dem Schwefeleisen in Chloreisen und Schwefelnatrium um, welches letztere in die Schlacke geht. Zur Erlangung eines möglichst siliciumarmen Roheisens zum Frischen empfiehlt es sich, die gut gerösteten gepulverten Eisenerze unter Zusatz von Wasser mit Aetzkalk sorgfältig zu vermengen, die Masse scharf zu trocknen und dann in grösseren Stücken in den Hohofen zu bringen. Frischschlacken mengt man noch Kohlenpulver zu. Man kann aus letzteren, wenn sie auch ganz manganfrei sind, Spiegeleisen erzeugen, indem man sich eine gewisse Menge Eisensilikat verschlacken lässt. Ein Zusatz von Kochsalz zu dem Schlackengemenge erzeugt Chloreisen und Natronsilikat, welches letztere ebenfalls wegen seiner Leichtflüssigkeit zur Bildung von Spiegeleisen beiträgt.

A. Stromeyer[1]) berichtet über die Reinigung der Erze von Phosphorsäure. Die Arbeit, obgleich wesentlich mit Bezug auf die Hütte zu Ilsede bei Peine angestellt, ist auch für weitere Kreise von Interesse. Das dort verschmolzene Erz ist ein Brauneisenstein in runden und eckigen, durch kohlensauren Kalk verkitteten Stücken, der circa 25 Proc. kohlensauren Kalk enthält und ein Roheisen mit 2,8 — 3,3 Proc. Phosphor und 4 — 6 Proc. Mangan liefert, während die Schlacke nur 0,1 Proc. Phosphorsäure enthält. Zur Reinigung der Erze schlägt nun Stromeyer vor, dieselben bis zur Austreibung der Kohlensäure des kohlensauren Kalkes zu brennen, den Kalk abzuschlämmen und aus dem gebrannten Erze durch verdünnte rohe Salzsäure, welche von dem Eisenerze selbst so gut wie gar nichts löst, die Phosphate von Kalk und Eisenoxyd zu entfernen. Da eine Pulverung des Erzes nicht wohl thunlich ist, so wurde dasselbe mit Salzsäure von 28 Proc. HCl, die mit 4 Th. Wasser verdünnt war, übergossen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, da die feinen Sprünge, welche das Erz durch das Brennen erhalten

1) A. Stromeyer, Mittheil. des Hannov. Gewerbevereins 1865 p. 11; Dingl. Journ. CLXXVI p. 404; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 264; Chem. Centralbl. 1865 p. 846; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 166.

hatte, der Säure den Zutritt soweit erleichterten, dass ein befriedigendes Resultat erhalten wurde. 100 Th. von Kalk gereinigtes Erz gebrauchten zur Ausziehung des Phosphor 4,7 H Cl = 15,63 Th. rohe käufliche Salzsäure von 30 Proc. H Cl. Erhitzt man den abgedampften Auszug bis etwa zur Schmelzhitze des Bleies, so entweicht die sämmtliche zur Auflösung der Phosphate nöthig gewesene Salzsäure und kann wieder gewonnen werden, während die als Chlorcalcium vorhandene verloren ist. Der nach der Destillation bleibende Rückstand enthielt

12,77	Proc.	Eisenoxyd,
36,35	„	Kalk,
42,28	„	Phosphorsäure,
8,60	„	Chlorcalcium
100,00		

und wäre als Dünger entweder für sich oder zur Bereitung von Superphosphat zu verwenden, wobei sein Werth zu circa 2 Thlr. pro Ctr. anzunehmen ist. Das mit Salzsäure ausgezogene Erz enthielt pro 100 Th. Eisen nur noch 0,6 Th. Phosphor. Auf Stromeyer's Kostenberechnung gehen wir nicht weiter ein, da dieselbe doch keinen zuverlässigen Anhalt bietet. —

A. K. Kerpely[1]) theilt zur Darstellung von Roheisen, welches frei von Schwefel, Phosphor, Kupfer, Zink und Arsen ist, ein originelles, indessen bereits durch Versuche im Grossen geprüftes Verfahren mit, welches auf der grossen Affinität des Chlors zu Schwefel, Phosphor, Arsen, Kupfer, Zink beruht. Chlorsalze, wie Kochsalz, Salmiak, passend vorbereitete Laugen von der Kupferextraction (Eisenchlorürchlorid und etwas Salzsäure enthaltend) oder Chlorkalk werden mittelst des Gebläsewindes in den Hohofen getrieben, wo sie zersetzt werden und wo ihr Chlor mit Schwefel, Phosphor etc. flüchtige Verbindungen eingeht. Durch diese Art der Einführung gelangt die grösste Menge der zersetzten Substanz zur Wirkung, während bei der ältern Methode z. B. das Kochsalz der Beschickung zuzusetzen, nicht allein eine Schmelzung desselben in einer Region erfolgt, wo es noch nicht raffinirend wirken kann, sondern auch eine Glasirung der Erze eintritt, welche die rechtzeitige Einwirkung der Gase auf dieselben verhindert. Ohne auf Kerpely's theoretische Betrachtungen weiter einzugehen, geben wir nachstehende Resultate seiner Versuche in verschiedenen Hohöfen:

---

1) A. K. Kerpely, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 273; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 334.

Bei kaltem Wind und grauem Holzkohlenroheisen in Reschitza

letzter Abstich vor Anwendung des Chlorsalzes			12. Gicht nach Anwendung des Chlorsalzes		
S	Si	Cu	S	Si	Cu
0,1374	0,2060	0,1190	0,0530	0,0780	0,0345

Bei 350° C. heissem Wind und 40 Proc. Frischschlackenzuschlag, weisses Holzkohlenroheisen in Reschitza

			nach der 16. Gicht mit Chlorsalz		
S	Si	Cu	S	Si	Cu
0,1236	0,2350	0,0798	0,0540	0,094	starke Spur

Es wurden also verflüchtigt 58—61 Proc. S, 60—61 Proc. Si und 71 Proc. Cu.

Gelingt es dieser Methode sich Bahn zu brechen, so können 1) jede sonst passende Steinkohle trotz hohen Kiesgehaltes verwendet, 2) kieshaltige Eisenerze, wenn sonst geeignet, verschmolzen, 3) Torfziegel unbegrenzt verwendet und 4) kupferhaltige Eisenerze ohne Nachtheil verhüttet werden. Durch Anbringung eines offenen Gichtgasfanges, der alles Kupfer als Chlorkupfer in wässerige Lösung nimmt und bei Bedienung durch nur einen Mann dasselbe durch Abdampfung zu gewinnen gestattet, können Erze, die neben mindestens 36 Proc. Eisen 1 — 2 Proc. Kupfer enthalten, im Hohofen billig verschmolzen werden. Kerpely erklärt sich zu näheren Mittheilungen über sein Verfahren bereit. —

M. Picard[1]) (in Lyon) beschreibt das Zugutemachen von Eisenfrischschlacken[2]) nach dem Verfahren von Minary und Soudry. Die Schlacken von Eisenfrischen, Puddeln, Schweissen u. s. w. mit 40 bis 70 Proc. Eisen lassen sich bekanntlich mit anderen Eisenerzen im Hohofen nur in gewissen Verhältnissen verschmelzen, weil sie sonst ein kohlenstoffarmes weisses silicium- und phosphorreiches Roheisen von minderer Qualität geben. Dieses hat seinen Grund darin, dass die der Eisensteinbeschickung beigemengten Schlacken schon bei 500° zu schmelzen beginnen und dann die Reductions- und Kohlungszone so rasch im flüssigen Zustande durcheilen, dass sie im geschmolzenen Zustande ins Gestell gelangen. Etwas über der Form vereinigt sich dann ein Theil der Schlacke mit der Normalschlacke, macht diese eisenreich und zur Entkohlung des Roheisens sehr geneigt. Ein anderer Theil der Schlacke wird in Berührung mit dem glühenden Kohlenstoff bei der hohen Temperatur zu Silicium- und Phosphoreisen reducirt und dieses verunreinigt dann das Roheisen. Minary und Soudry haben nun durch Versuche nachgewiesen, dass Eisenfrischschlacken, längere Zeit bei nicht zu hoher

1) M. Picard, Revue universelle VIII 5 livraison p. 360; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 43; Polyt. Centralbl. 1865 p. 487; Chem. Centralbl. 1865 p. 526.

2) Jahresbericht 1862 p. 27; 1863 p. 26; 1864 p. 44.

Temperatur reducirenden Agentien ausgesetzt, metallisches Eisen geben, ohne dass sich die Kieselsäure reducirt, und darauf nachstehende Zugutemachungsmethode für die genannten Schlacken basirt. Die sehr fein gepochten Schlacken werden mit gepulverten, etwas fetten Steinkohlen in Verkokungsöfen erhitzt, wobei durch die Verkokungsgase das Eisenoxydul reducirt und das Eisen durch die Kohlenwasserstoffgase theilweise gekohlt wird. Die Kieselsäure bleibt unzersetzt und muss demnächst durch entsprechende Vermehrung des Kalkzuschlages beim Beschicken verschlackt werden. Phosphor und Schwefel entweichen zum grössten Theil im Zustande von Phosphor- und Schwefelwasserstoff. Durch überzeugende Experimente haben die Genannten dargethan, dass diese Reactionen wirklich stattfinden. Damit ein noch hinreichend zusammenhängender Kokes entsteht, darf man den Schlackenzusatz zu den Steinkohlen nicht über eine gewisse Grenze steigern. Sehr gute Resultate erhielt man zu Givors bei V. Picard, Kokesfabrikanten, bei einem Verhältniss von 40 Proc. Schlacken und 60 Proc. mittelfetten Steinkohlen, wo dann der Kokes 20 bis 25 Proc. gekohltes Eisen enthält. Bei einem Verhältniss von 62 : 38 würden die Verkokungsgase zur Reduktion der Schlacke noch hinreichen. Werden nun solche Schlackenkokes wie gewöhnliche Kokes in Eisenhohöfen angewendet, so schmilzt das gekohlte Eisen früher aus, als die beigemengte Kieselsäure sich reduciren kann. Bei Anwesenheit einer hinreichenden Kalkmenge wird dieselbe vor der Reduktion verschlackt. Man erhält unter diesen Umständen ein gutes graues Roheisen und spart gegen die Anwendung der rohen Schlacken im Hohofen bedeutend an Brennmaterial. Während im ersteren Fall auf 100 Roheisen 130 bis 140 Kokes gehen, braucht man im letzteren nur unbedeutend davon. Auch hat die Erfahrung gezeigt, dass sich bei Anfertigung von Schlackenkokes das Ausbringen beim Verkoken vermehrt hat, indem der bei der Verkokung entstehende Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des oxydirten Eisens und nicht mit Kohlenstoff verbindet. Es können solche Schlackenkokes auch vortheilhaft beim Bleierzschmelzen angewendet werden, wo dann das Eisen den Bleiglanz zerlegt.

R. Fr. Smith[1]) giebt zu den schon häufig beobachteten Vorkommen von cyanhaltigen Ausscheidungen beim Hohofenprocess[2]) einen neuen Beitrag. Die in Rede stehende Masse

---

1) R. Fr. Smith, Chemic. News 1865 Nr. 271 p. 62; Chem. Centralblatt 1865 p. 767.

2) Ueber die Bildung von cyanhaltigen Salzmassen im Hohofen vergl. J. Percy, Iron and steel, London 1864, p. 447—453, und Br. Kerl, Handbuch der metall. Hüttenkunde, Freiberg 1861, Bd. I p. 794 u. 795.

hatte sich in den Rissen eines alten Hohofens in reichlicher Menge gebildet und war folgendermaassen zusammengesetzt:

Cyansaures Kali	21,45
Kohlensaures Kali	1,34
Kieselsaures Kali	0,98
Schwefelsaures Kali	0,41
Cyankalium	47,73
Schwefelkalium	1,61
Chlorkalium	0,74
Kali	10,13
Natron	7,19
Lithion	0,74
Graphit	4,50
Unlöslicher Rückstand	1,32
	98,14

III. Eigenschaften und Constitution des Roheisens.

H. Hahn[1]) giebt zu seiner im vorigen Jahre[2]) veröffentlichten Arbeit über die Constitution des Roheisens folgende Nachträge. Es sei, sagt der Verf., kein Grund vorhanden, das Roheisen als eine Verbindung von C mit Fe (abgesehen von den geringen Mengen Schwefel-, Phosphor- und Siliciumeisen) zu betrachten, wie es z. B. mit Spiegeleisen als Fe_3C geschieht, sondern es ist weit wahrscheinlicher, dass im Eisen mehrere Verbindungen, z. B. Fe_4C, Fe_2C und FeC gemengt sind und dass zu diesen sich noch freies Fe gesellt. Da diese Kohleneisen vielleicht als regulär krystallisiren, wie reines Fe, so können die beim Spiegeleisen beobachteten Krystalle Durchwachsungen derselben sein. Weshalb giebt das Spiegeleisen beim Lösen in Säuren nicht nur die Kohlenwasserstoffe, welche im Verhältniss zum H den wenigsten C enthalten, z. B. CH_4, wie doch zu vermuthen ist, sondern auch, und zwar in bedeutenderer Menge, die von der Formel C_nH_{2n}? Aus den am o. a. O. mitgetheilten Analysen geht hervor, dass die durch SO_3 nicht absorbirbaren Kohlenwasserstoffe die in Rubrik 1 angeführten Mengen CO_2 lieferten, während Rubrik 3 die Mengen der C_nH_{2n} zeigt:

	1. CO_2	= 2. C	3. C_nH_{2n}	= 4. C
a) Spiegeleisen von Teichhütte	7,90	2,16	3,40	2,72
b) „ „ Peine	3,97	1,09	1,60	1,28
c) Graues Roheisen in Lerbach	0,41	0,11	0,28	0,22
d) „ „ „ „	0,30	0,09	0,36	0,29

1) H. Hahn, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 55; Polyt. Centralbl. 1865 p. 555; Chem. Centralbl. 1865 p. 525.
2) Jahresbericht 1864 p. 33.

Rechnen wir zu Rubrik 3 die im Verhältniss bedeutende Menge flüssiger Kohlenwasserstoffe von derselben Formel, so erhalten wir für Rubrik 4 sicher die mehrfache Grösse des in Rubrik 2 angeführten Kohlenstoffs. Alle die verschiedenen Kohlenwasserstoffe sollten durch Auflösen einer chemischen Verbindung entstanden sein? Sicher höchst unwahrscheinlich. Nehmen wir die Existenz zweier Kohlenstoffeisen an, so sehen wir, dass sie in *a* und *b* in gleichem Verhältniss vorhanden waren, denn 2,16 : 2,78 = 1,09 : 1,32. In *c* beträgt jedoch die Menge des die $Є_nH_{2n}$ liefernden Kohleneisens (wahrscheinlich $Fe_2Є$) das Doppelte oder mit Hinzuziehung der flüssigen Kohlenwasserstoffe das ca. 3—4fache Gewicht und in *d* das 4—5fache. Wenn wir aus diesen wenigen Analysen einen Schluss ziehen dürfen, so beträgt im weissen Roheisen das die $Є_nH_{2n}$ liefernde Kohleneisen mindestens das Doppelte des Kohleneisens, welches die durch SO_3 nicht absorbirbaren Kohlenwasserstoffe liefert und ferner steigt im grauen Roheisen dies Verhältniss auf 3—5 : 1. Die zwar nur in geringer Menge auftretenden Kohlenwasserstoffe $Є_{10}H_{16}$ könnten mit dem oben erwähnten $ЄH_4$ aus FeЄ entstanden sein: $12FeЄ + 24HCl = Є_{10}H_{16} + 2ЄH_4 + 24FeCl$. Aber weshalb giebt das FeЄ kein Acetylen, $Є_2H_2$, wie das von Wöhler entdeckte CaЄ, das sich mit HCl geradeauf in $Є_2H_2$ und CaCl umsetzt? Dass das Silicium ebenfalls, wenigstens nicht immer als eine Verbindung im Roheisen vorhanden, zeigt das Vorkommen von auskrystallisirtem $FeSi_2$, das der Verf. in einem spiegeleisenartigen Fe_2Si fand und Richter's Entdeckung von höcht concentrirtem Siliciumeisen in einem krystallinischen Roheisen (s. a. o. O.), sowie die Entstehung variabler Mengen SiO_2, SiO und Siliciumwasserstoff. Möchten auch Andere — schliesst der Verf. seine Abhandlung — Gelegenheit nehmen, durch Anstellung sorgfältiger Analysen von den beim Auflösen des Roheisens entweichenden Gasen die Richtigkeit seiner Schlüsse zu constatiren.

M. Buchner[1]) (in Graz) stellte Untersuchungen an über die Constitution des Roheisens (und Bessemermetalles), deren Ergebnisse im Folgenden angeführt sind. Die chemische Constitution des Roheisens ist seit Karsten's Arbeiten[2]) über dasselbe von Zeit zu Zeit Gegenstand wissenschaftlicher Erörterungen gewesen. Gerade in den letzten Jahren haben namentlich französische Gelehrte über die Natur des Roheisens und des Stahles verschiedene Ansichten ausge-

---

1) M. Buchner, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 84; Dingl. Journ. CLXXVI p. 374; Polyt. Centralbl. 1865 p. 603; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 298.

2) Karsten, Eisenhüttenkunde, 3. Aufl. Bd. I p. 181. Vergl. ferner Rammelsberg's Arbeit, Jahresbericht 1863 p. 41.

sprochen. — Das Fortschreiten der analytischen Methoden und die dadurch bedingten veränderten Resultate, wie auch das wirkliche oder vermeintliche Auffinden von neuen Bestandtheilen dieser Körper gab die natürliche Veranlassung zur Besprechung des Einflusses derselben auf die Eigenschaften des Roheisens und des Stahls. Der Werth der früher gewonnenen analytischen Resultate musste dadurch zum Mindesten zweifelhaft erscheinen, daher der Verfasser[1]) seiner Zeit eine Reihe von Kohlenstoff- und Siliciumbestimmungen des Roheisens ausführte. Seit jener Zeit sind neue analytische Methoden ausfindig gemacht worden, welche eine Vergleichung der Resultate mit den bisher angewandten wünschenswerth machten, auch konnte durch die Ergebnisse einer grösseren Anzahl von Holzkohlen- und Kokesroheisenanalysen mit grösserer Sicherheit über die Existenz eines nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Kohleneisens entschieden werden. Endlich hat das in Oesterreich seit kurzer Zeit eingeführte Bessemer-Verfahren die Kenntniss der Zusammensetzung des zu diesem Processe zu verwendenden Roheisens nothwendig gemacht und diese zugleich einen Vergleich mit dem in England zum Bessemern verwendeten Roheisens ermöglicht.

Der Verfasser hat nun zunächst über Spiegeleisen, weisses und graues Roheisen und über das Bessemermetall zu berichten. Das Spiegeleisen ist durch seine grossen Theilungsflächen ausgezeichnet; zuweilen erscheint jedoch nur ein Theil desselben grossblätterig, es tritt dann mehr das strahlige Gefüge auf, so dass die Vermuthung der Ausscheidung des Spiegeleisens aus einer kohlenärmeren Mischung nahe lag. Die Analyse bestätigte diese Ansicht nicht, wie sich aus den unten angeführten Untersuchungen ergiebt. Das anscheinend strahlige Gefüge rührt von der veränderten Lagerung der Theilungsrichtung her. Während bei charakteristischem grossflächigen Spiegeleisen die Theilungsflächen senkrecht oder doch stark geneigt erscheinen, zeigt das strahlige eine horizontale Theilbarkeit. Im Mittel von 12 Analysen verschiedener Spiegeleisen, enthält dasselbe bei einer grössten Differenz von 0,62 Proc. 4,17 Proc. Kohlenstoff. Der Gehalt an Silicium ist im Allgemeinen bei Holzkohlenspiegeleisen sehr gering, nur bei Kokesspiegeleisen bedeutend erhöht. Diese Resultate stimmen auch mit den von Rammelsberg am Mägdesprunger Spiegeleisen erhaltenen überein[2]). — Der Graphit, der nur in vereinzelten Fällen in höchst geringer Menge ausgeschieden war, hat auf die Constitution desselben keinen Einfluss.

Das von Gurlt angenommene Viertelkohleneisen fordert

---

1) Jahresbericht 1857 p. 8.
2) Jahresbericht 1863 p. 41.

5,08 Proc. Kohlenstoff, der mittlere Gehalt des Spiegeleisens an Kohlenstoff ergiebt aber 4,17 Proc.; viel näher stünde ein Fünftelkohleneisen, welchem 4,10 Proc. Kohlenstoff entsprechen, ohne damit behaupten zu wollen, dass solches wirklich existirt, indem die Abweichungen noch immer zu bedeutend sind, um eine constant zusammengesetzte chemische Verbindung mit Sicherheit annehmen zu können.

Die Analysen der übrigen Eisensorten beweisen neuerdings, dass mit der steigenden Temperatur im Hohofen auch die Kohlung des Eisens zunimmt, bis bei Ueberschreitung der Grenze der Sättigung der Kohlenstoff der Temperatur entsprechend ausgeschieden und zum Theil durch Silicium ersetzt wird. No. 16 bis inclus. Nr. 24 geben ein Bild der verschiedenen Roheisensorten des Hüttenbetriebes zu Vordernberg in Steiermark, da die untersuchten Eisensorten einer vollständigen Sammlung der dortigen Hohofenprodukte entnommen sind. Es ist Holzkohleneisen, aus Spatheisensteinen mit warmem Winde erblasen.

(Die hierher gehörende Tabelle siehe pag. 59 u. 60.)

Der Kohlenstoff wurde theils nach der modificirt Berzelius'schen Methode mit Kupferchlorid, theils nach Weyl durch Elektrolyse [1]) und nach Wöhler durch Chlor abgeschieden und dann im Sauerstoffstrome verbrannt. Bei sorgfältiger Ausführung geben sämmtliche Methoden übereinstimmende Resultate. Hahn [2]) berichtet, dass bei der Einwirkung von neutralem Kupferchlorid auf Roheisen eine geringe Gasentwicklung eintrete, und dass das sich abscheidende Gas Kohlenwasserstoffe enthalte. Bei Anwendung von wirklich neutralem Kupferchlorid ist die Gasentwicklung eine ausserordentlich geringe; 8 Gramm Spiegeleisen gaben nach 14tägiger Einwirkung des Kupferchlorides ungefähr einen Kubikcent. Gas. Da übrigens die mit Kupferchlorid und durch Chlor an einer und derselben Sorte Spiegeleisen ausgeführte Analyse nur eine Differenz von 0,04 Proc. ergab, so dürfte der durch Kupferchlorid entwickelten Gasmenge eine unwägbare Kohlenstoffmenge entsprechen. Stickstoff konnte der Verfasser weder im Spiegeleisen noch im Stahl nachweisen.

---

1) Vergl. Seite 25.
2) Jahresbericht 1864 p. 36.

Nr.		Gesammt-kohlen-stoffgehalt.	Chemisch gebund. Kohlen-stoff.	Gra-phit.	Sili-cium.	
1	Spiegeleisen aus Vordernberg vom Graf Meran'schen Hohofen	4,19	4,19	—	0,02	
2	Spiegeleisen aus Vordernberg von dem der Stadt Leoben gehörigen Hohofen	4,22	4,22	—	0,02	
3	do. do. do.	4,22	4,22	—	0,01	
4	do. do. do.	4,40	4,40	—	0,01	
5	do. do. do.	4,16	4,16	—	0,03	
6	Spiegeleisen aus Vordernberg von dem Herrn Steyrer gehörigen Hohofen	4,24	4,24	—	0,15	
7	do. do. do.	4,18	4,18	—	0,21	
8	Spiegeleisen aus Vordernberg von dem Fürstl. Schwarzenberg'-schen Hohofen	3,78	3,78	—	0,13	
9	Spiegeleisen aus Vordernberg von dem Ritter v. Fridau'schen Hoh-ofen	4,08	4,08	—	0,43	
10	Dasselbe zum Bessemern im Flammofen umgeschmolzen	3,68	3,68	—	0,18	
11	Spiegeleisen aus Vordernberg, mit sehr grossen Theilungsflächen	4,15	4,15	—	0,26	
12	Vom strahligen Rande desselben Stückes	4,19	4,19	—	0,25	
13	Spiegeleisen von der Main-Weserhütte mit Holzkohlen erblasen	4,11	4,11	—	0,49	5,92 Mn
14	Spiegeleisen von der Sayner Hütte mit Kokes erblasen	4,29	4,08	0,21	1,17	9,81 Mn
15	Weisses luckiges Roheisen vom Meran'schen Hohofen	3,51	3,51	—	0,02	
16	Gekraustes weisses Roheisen vom Rohgange	2,36	2,36	—	0,05	
17	Kleinluckiges weiches Roheisen vom Rohgange	2,67	2,67	—	0,01	
18	Grossluckiges Roheisen	2,73	2,73	—	0,01	
19	Kleinluckiges Roheisen	3,29	3,29	—	0,04	
20	Strahliges hartes Roheisen vom Gargange	3,55	3,55	—	0,15	
21	Weisses strahliges Rohcisen	3,76	3,76	—	0,37	

Nr.		Gesammtkohlenstoffgehalt.	Chemisch gebund. Kohlenstoff.	Graphit.	Silicium.	
22	Weisses hartes Roheisen, Uebergang zum Spiegeleisen	3,94	3,94	—	0,37	
23	Halbirtes Roheisen vom übergaren Gange	3,23	0,36	2,87	0,66	
24	Graues Roheisen „ „ „	3,49	0,48	3,01	0,53	
25	Weisses hartes Roheisen, theilweise mit graphitischer Ausscheidung, Heft in Kärnthen	4,64	4,20	0,44	0,64	1,87 Mn
26	Graues Roheisen aus Heft in Kärnthen	4,16	1,53	2,63	1,79	4,24 Mn
27	Graues Roheisen aus Rude in Kroatien	3,39	1,60	1,79	2,82	
28	Graues Roheisen aus Edelsbach in Untersteiermark, feinkörnig	4,04	0,40	3,64	1,41	
29	Dasselbe zum Bessemern im Flammofen umgeschmolzen	3,42	0,94	2,48	0,88	
30	Graues Kokesroheisen von Gleator in Cumberland, zum Bessemern geeignet	3,54	0,60	2,94	1,55	0,22 Mn
31	Graues grobkörniges Kokesroheisen von Kladno in Böhmen, aus 24procentigen Erzen mit heissem Winde von sehr starker Pressung erblasen	3,18	0,30	2,88	2,33	
32	Graues feinkörniges Kokesroheisen aus Kladno	3,12	0,21	2,91	2,18	
33	Kupolofeneisen von Kladno	2,86	0,25	2,61	1,89	
34	Kokesroheisen von Kladno, schwarz, linsenförmiger Struktur	3,62	0,28	3,34	2,68	
35	Bessemerstahl von der Stahlhütte am Grazer Bahnhof, aus Hefter grauem Eisen	0,60	0,60	—	0,008	spec. Gew. 7,8240
36	Dasselbe aus Edelsbacher Roheisen und Vordernberger Spiegeleisen	1,05	1,05	—	0,01	7,7230

Le Guen[1]) theilt im Anschluss an seine frühere Arbeit[2]) weitere Versuche über den Einfluss des Wolframs auf Gusseisen[3]) mit. Wie bekannt, schrieben Einige die grössere Festigkeit welche in früheren Versuchen das mit Wolfram geschmolzene Roheisen erhielt, auf Rechnung einer grösseren Reinigung, welche der Wolfram durch Entfernung von Schwefel und Phosphor bewerkstelligt haben sollte. Le Guen ist nun auf Grund nachstehend beschriebener Versuche der Ansicht, dass der Wolfram an und für sich eine grössere Zähigkeit des Eisens herbeiführe und allerdings vorzugsweise die grösste, wenn das mit ihm geschmolzene Roheisen an sich unrein war. Die Versuche wurden mit Holzkohleneisen angestellt, welches von vortrefflicher Qualität war, und theilweis mit solchem, welches in der Giesserei von Nevers und Ruelle zur Darstellung der Kanonen dient. Man schmolz 1,5; 2,0 bis 2,5 Proc. Wolfram ein und goss aus etwa 80 Kilogr. Cylinder unter ganz gleichen Bedingungen des Versuchs. In allen Fällen erhielt man ein Gussstück, welches in den Sprengproben eine viel grössere Widerstandsfähigkeit besass, als selbst das beste Kanoneneisen. In der Vermuthung, dass der Wolfram vielleicht in der partiellen Kohleentziehung seine Kraft habe, stellte man ein bis an die Grenze des Vortheilhaften gehendes weisses, halbirtes Eisen dar; aber dieses besass nie die Widerstandsfähigkeit des mit Wolfram geschmolzenen. Directe Analysen haben die Anwesenheit des Wolframs in letzterem dargethan. Die Zähigkeit wuchs in dem Gusseisen um $^1/_6$—$^1/_7$.

S. Jordan[4]) schildert die Bedingungen zur Bildung von Spiegeleisen nach den auf den Siegen'schen Hütten gemachten Beobachtungen. Nach ihm sind dieselben folgende: 1) Die Schmelzbarkeit der schlackengebenden Bestandtheile darf nur wenig von derjenigen des Roheisens abweichen, denn, wenn letzteres früher als die Schlacke schmilzt, so würde es ungeschützt dem oxydirenden, also entkohlenden Einfluss der Kohlensäure ausgesetzt sein und nicht höchst gekohltes Eisen entstehen. Da nun ein Mangangehalt des Roheisens dasselbe strengflüssiger macht, so erfolgt das Spiegeleisen beim Verschmelzen manganreicher Eisenerze, welche eine leichtflüssige Schlacke geben, deren Schmelzpunkt sich mit dem des manganhaltigen Roheisens leichter in Einklang bringen lässt. Die gewöhnlichen manganfreien Eisensorten sind leichtschmelziger, als die damit erzeugten

---

1) Le Guen, Compt. rend. XLIX p. 786; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 314.

2) Jahresbericht 1863 p. 101.

3) Jahresbericht 1858 p. 40; 1859 p. 130; 1860 p. 84; 1861 p. 145; 1863 p. 100; 1864 p. 89.

4) S. Jordan, Revue universelle 1864 p. 425—555; im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 102.

manganfreien Kalk-Thonerdeschlacken, und werden deshalb in nicht zu vermeidender Berührung mit Kohlensäure beim Herabtropfen theilweise entkohlt. 2) Der Punkt des Gestelles, wo Schmelztemperatur herrscht, darf nicht zu hoch über dem Punkte des Temperaturmaximums, also nicht hoch über den Düsen liegen, einmal, weil sonst das Roheisen einen zu grossen mit Kohlensäure angefüllten Raum durchlaufen müsste, dann, weil das Spiegeleisen in der Düsengegend über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden und dadurch unter Abscheidung von Graphit in graues Roheisen übergehen würde. Letzteres Verhalten hat der Verfasser wiederholt auf den Siegerhütten wahrgenommen; Percy läugnet einen solchen Vorgang. 3) Man sieht es meist, namentlich bei Kokeshohöfen, als eine wesentliche Bedingung an, dass sich die Schlacke einem Singulosilikate möglichst nähert. Da Thonerde-Kalk-Singulosilikatschlacken in metallurgischen Feuern fast unschmelzbar sind, so muss zu ihrer Schmelzbarkeit eine gewisse Menge Manganoxydul hinzukommen. Der Kalkzuschlag muss beträchtlich sein, auch übt Magnesia einen günstigen Einfluss aus. Die Gründe für alle diese Thatsachen sind noch nicht hinreichend gekannt, die Rolle, welche die Thonerde dabei spielt, noch nicht aufgeklärt. Einige Metallurgen zählen sie zu den Säuren, man hat schmelzbare Verbindungen von Thonerde mit Kalk- und Talkerde hergestellt, welche, wie die Schlacken vom Kokesspiegeleisen, die Eigenthümlichkeit besitzen, in Staub zu zerfallen, sobald sie aus dem Feuer sind. 4) Möglichst schwefel- und phosphorfreie Eisensteine. 5) Zur Beförderung der Kohlung und zur Beschleunigung des Schmelzens zieht man verhältnissmässig geräumige Gestelle zu kleinen und stark zusammengezogenen vor.

Alle diese Bedingungen sind leichter bei Kokes-, als bei Holzkohlenöfen zu erfüllen, in ersteren geht die Bildung von Spiegeleisen gleichmässiger und sicherer vor sich. In den alten Siegen'schen Holzkohlenöfen konnte man nur in Folge des hohen Mangangehaltes der Spatheisensteine Spiegeleisen erzeugen, indem deren Porosität im gerösteten Zustande die Reduktion des Mangans erleichterte und die Kohlung des Eisens und Mangans begünstigte. Der grosse Mangangehalt im Erz liess die Entstehung einer manganreichen Schlacke zu und, bei deren wenig oxydirender Eigenschaft auch die eines manganreichen Roheisens. Man musste eine sehr manganreiche Schlacke erzeugen, damit sie, ohne merkliche Menge oxydirtes Eisen zu enthalten, hinreichend flüssig wurde. Seit man aber Flussmittel (Kalk) zuschlägt, — mit welcher Zeit die Anwendung von erhitzter Luft und stärkerer Gebläse zusammenfällt, — hat sich der Mangangehalt der Schlacken vermindert und ist auf 10 Proc. herabgegangen, während derselbe früher bis 30 Proc. betrug.

Der Werth des Spiegeleisens ist fast seinem Mangangehalt

proportional. Man sucht deshalb letzteren möglichst zu steigern und erreicht dies durch Erhöhung der Pressung und Temperatur des Windes, Vermehrung des Kalk- und Magnesiagehaltes der Schlacken und Anwendung von Erzen, welche das am leichtesten reducirbare Manganoxyd enthalten. Spatheisensteine sind geeigneter, als die manganreichsten Brauneisensteine und von ersteren sind die Stahlberger die besten. Zur Charlottenhütte hat man beobachtet, dass bei Wind von 300° Spiegeleisen mit 8—10 Proc. Mangan fiel, bei Wind von 100° nur solches mit 3 bis 4 Proc. Zu Müsen gestattet der hohe Mangangehalt der daselbst verschmolzenen Stahlberger Erze die Bildung eines sehr manganreichen Roheisens, trotzdem auch viel Mangan in die Schlacke geht. Man darf indess nicht glauben, dass man den Mangangehalt der Beschickung bis ins Unendliche vermehren kann; bei schwachem Gehalt daran geht alles Mangan ins Roheisen; bei einem Ueberschuss an Manganoxyd theilt es sich fast gleichmässig zwischen Roheisen und Schlacke bis zu einer gewissen Grenze, über welche hinaus alles überschüssige Mangan in die Schlacke geht. Diese wirkt dann mehr entkohlend und der Ofen nimmt einen kälteren Gang an, welcher die Produktion von Spiegeleisen nicht zulässt. Der Zustand, in welchem sich das Mangan im Erz befinden muss, um ein recht manganreiches Roheisen zu geben, ist noch nicht hinreichend bekannt. Nach Tunner nimmt der Mangangehalt im Roheisen bei Zuschlag von nicht gerösteten Erzen zur Beschickung zu.

B. Jordan[1]) analysirte eine Ausscheidung von geschmolzenem Roheisen. Bei garem Gange des Hohofens zur Concordiahütte bei Sayn scheidet sich auf den erkaltenden Masseln des zum Puddeln zu verwendenden Roheisens eine Substanz ab, welche enthält:

Kieselsäure	30,070
Eisenoxydul	35,950
Eisen geb. an S	3,033
Thonerde	3,316
Manganoxydul	24,565
Kalkerde	1,561
Magnesia	0,174
Schwefel	1,733
	100,402

Die Formel für diese Substanz entspricht: $9(SiO_3, 3RO) + Al_2O_3, SiO_3$ und letztere scheint dadurch entstanden zu sein, dass beim Erstarren des Eisens unter noch nicht näher gekannten Umständen entstandenes Siliciummangan an die Oberfläche der Masseln trat, sich

1) B. Jordan, Preuss. Zeitschrift für Hütten- und Salinenwesen XIII p. 92; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 376.

gemeinschaftlich mit Eisen oxydirte und ein Doppelsalz von Eisen- und Mangansilikat bildete.

De Cizancourt[1]) theilt seine Ansichten über die allotropischen Modificationen des Eisens mit, die zur besseren Kenntniss der Constitution des Eisensorten vielleicht mit der Zeit beizutragen geeignet sind. Er sagt, dass man bislang die verschiedenen Oxyde des Eisens als Oxydationsstufen eines einzigen Metalles angesehen habe und dass dieser Anschauungsweise die übliche metallurgische Theorie entspräche. Alle Verschiedenheiten der Eisenprodukte werden demnach ausschliesslich der Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung zugeschrieben; man ordnet diese Produkte nach ihrem gewöhnlichen Kohlenstoffgehalt in 3 Gruppen, Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen. Gewisse Roheisensorten von identischer Zusammensetzung zeigen aber so entgegengesetzte Erscheinungen und geben bei der Verarbeitung so verschiedene Produkte, dass sie in der Praxis durchaus unterschieden werden müssen, anderseits lassen sich gewisse Roheisen durch die Analyse nicht von gewissen Stahlsorten, einige Stahlsorten nicht von Schmiedeeisen unterscheiden. Der wesentliche Charakter der verschiedenen Eisenprodukte liegt nicht in ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern in der Oxydationsstufe des Eisens in den Erzen, aus denen sie gewonnen sind. Die Hüttenleute sagen: Nur die Stahlerze geben Stahl oder: jedes Erz giebt ein besonderes Eisen.

Schon Berzelius hatte die verschiedenen Eisenverbindungen auf zwei chemisch verschiedene Metalle bezogen, die er *Ferrosum* und *Ferricum* nannte. Es war aber noch zu untersuchen, ob diese Metalle wirklich existirten. Die Entdeckung des Allotropismus machte die Eigenschaft gewisser Körper klar, bei gleichem Verhalten bei der Analyse, doch in sehr verschiedenen Zuständen mit besonderen Charakteren auftreten zu können, die sie selbst bei Umformung zu verschiedenen Verbindungen beibehalten. Odling sagte schon vor einigen Jahren: „Wären wir mit den Methoden unbekannt, die Verbindungen von Ferricum und Ferrosum in einander überzuführen, so würden wir nie vermuthet haben, dass sie dasselbe oder auch nur ein ähnliches Metall enthalten. Die Verbindungen von Ferrosum und Ferricum sind weit mehr von einander verschieden, als die des Ferrosum von denen des Nickels oder Kupfers, oder die des Ferricum von denen des Aluminium oder Wismuth.... Obgleich die Verbindungen von Ferrosum und Ferricum wol bekannt sind, so ist doch bis jetzt freies Eisen nie unter einer andern Form als der von Ferrosum dargestellt worden." De Cizancourt weist nun nach, dass das Eisen

1) De Cizancourt, Compt. rend. LX p. 925; Monit. scientif. 1865 p. 964; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 454.

wenigstens zwei allotropische Zustände besitzt, ähnlich wie Phosphor und Schwefel, die den von Berzelius benannten entsprechen und auf die Eigenschaften der verschiedenen Eisenprodukte einen grössern Einfluss ausüben als irgend ein anderer Umstand. Das Ferrosum ist das Metall der Oxydule. Abgesehen von der Reduktion mit Wasserstoff in dem Laboratorium ist es praktisch noch nicht rein dargestellt worden. Am charakteristischsten und beständigsten tritt es im Spiegeleisen auf, das aus verschiedenen Oxydulerzen, namentlich Eisenspath, so leicht erhalten wird und in dem es mit einer variablen Menge Kohlenstoff verbunden ist. Als weisses Roheisen erhält man es um so leichter, bei je niedrigerer Temperatur die Reduktion und je schneller die Abkühlung vor sich geht. Es ist also der Zustand, der den niedrigen Temperaturen entspricht oder der, den diese Temperaturen hervorzurufen streben. Das Ferrosum geht leicht in das Ferricum über. So liefert es leicht Stahl und Schmiedeeisen, bewahrt aber unter beiden Formen, so lange es nicht verbrannt ist, die Eigenschaft, durch die gewöhnlichen metallurgischen Operationen sich aus Schmiedeeisen in Stahl und aus Stahl in krystallinisch weisses Roheisen überführen zu lassen. In Verbindung mit Kohlenstoff ist es ausgezeichnet durch Härte und Sprödigkeit; nach seinen chemischen Eigenschaften ist es zu den Körpern zu rechnen, die sich mit nur 1 Atom Sauerstoff verbinden. Das Ferricum, das Metall des wasserfreien Oxyds, verbindet sich bei hohen Temperaturen mit dem Kohlenstoffe, von dem es sich aber bei langsamer Erkaltung in Folge der geringen Verwandtschaft wieder trennt. Es giebt schmiedbares Eisen und unter Umständen verbranntes Eisen; für sich kann es ebenso wenig in beständigen Stahl wie in beständiges weisses Roheisen übergeführt werden, wenigstens nicht durch die Reaktionen von doch immer beschränkter Dauer, die man im Hüttenwesen anwenden kann. Sein physikalischer Charakter ist die Schmiedbarkeit, die es nur als verbranntes Eisen verliert. Seinen chemischen Eigenschaften nach gehört es zu den Körpern, die sich mit wenigstens 3 Atomen Sauerstoff verbinden. Schwarzes und graues Roheisen sind nicht durch Zusammensetzung aus identischen Molekülen bestimmte Zustände, sie sind Ferricum, das einen Theil seiner Eigenschaften bewahrt und bei langsamen Erkalten sich von dem Kohlenstoffe trennt, den es in der Wärme aufgenommen hat. Im grauen Roheisen herrscht gewöhnlich das Ferricum vor, in halbirtem Roheisen treten beide Eisenarten mit ihren Charakteren auf; das Ferrosum giebt die weissen Theile und den gebundenen Kohlenstoff, das Ferricum giebt die grauen Theile mit mechanisch beigemengtem Kohlenstoff. Das Schmiedeeisen besteht aus variablen Gemengen beider Eisenarten, die in Ferricum übergegangen sind. Das Ferrosum bewahrt dabei zum Theil immer noch seine Härte und kann wieder in

seinen frühern Zustand übergeführt werden. Die grosse Verschiedenheit in den Schmiedeeisen des Handels erklärt sich durch die Menge der möglichen Gemenge.

Die Magneteisenerze enthalten beide Eisenarten im Verhältniss ihres Atomgewichtes; sie liefern den besten und beständigsten Stahl, woraus folgt (? d. Red.), dass der Stahl durch Vereinigung beider Zustände des Eisens entsteht und um so besser ist, je mehr sich das Verhältniss beider Eisenarten in ihm dem in jenen Erzen nähert. Dies lässt sich durch einen leicht anzustellenden Versuch nachweisen: mischt man weiches Eisen oder verbranntes Eisen (Ferricum) und krystallinisches weiches Eisen (Ferrosum) in den passenden Verhältnissen, so erhält man stets vollständigen härtbaren Stahl. — Die Wärmecapacität krystallinischen Roheisens und gewisser Schmiedeeisen und verbrannter Eisen zeigt numerische Verschiedenheiten, die zu bedeutend sind, als dass sie sich durch Gegenwart fremder Körper erklären liessen. Es ist also zu hoffen, dass das Studium dieser Wärmecapacität, sowie eine sehr einfache Probe, ein praktisches Verfahren liefert, das die Beschaffenheit und den Ursprung des Eisens in den verschiedenen Produkten erkennen lässt, so dass man die Verwendbarkeit der letzteren und ihren Werth bestimmen kann.

IV. Veredlung von Eisengegenständen. Eisenschmelzerei.

Verzinktes Eisenblech[1]). Lunge[2]) beschreibt die Fabrikation von verzinkten Blechwaaren in England. Das verzinkte (galvanisirte) Eisenblech wird in der Regel nicht, wie das verzinnte, erst in Tafeln hergestellt, aus denen dann die betreffenden Waaren angefertigt werden, sondern man macht die Gegenstände erst aus Schwarzblech fertig, wobei man die Ränder durch Falzen und durch einzelne Nieten vereinigt, und unterwirft sie dann dem Verzinkungsprocess. Selbstredend ist dies auch bei solchen Gegenständen aus Schmiedeeisen, wie Pferdegeschirren u. dgl., der Fall, welche man auch zum Verzinnen vorher fertig macht. Die Verzinkung bedeckt die Gegenstände mit einem mehr oder weniger grossstrahlig krystallinischem Moirée, das nach kurzer Zeit eine nicht gerade schöne hellgraue Farbe annimmt, wird also eben nur als billiges Surrogat für die Verzinnung angesehen. Ein Hauptartikel dafür sind Wassereimer, welche in enormen Mengen verfertigt werden. Ganz grosse Gegen-

1) Jahresbericht 1857 p. 33; 1858 p. 34; 1862 p. 33.
2) Lunge, Breslauer Gewerbebl. 1865 p. 172; Dingl. Journ. CLXXVII p. 150; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 421; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1165; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 433.

stände, wie Reservoire u. dgl., für welche die Dimensionen der Zinkpfannen nicht ausreichen, werden wie gewöhnlich aus einzelnen Tafeln zusammengesetzt und durch Löthen vereinigt. Das Verzinken ist eine sehr einfache Operation, viel weniger umständlich als das Verzinnen, wie aus der folgenden Beschreibung einer der grössten Anstalten dazu in Wolverhampton hervorgeht. Sämmtliche Operationen sind in einer grossen, von oben erleuchteten Halle vereinigt, mit Ausnahme des Eindrückens der Wellen. An einer Seite dieser Halle stehen drei grosse Steintröge; der erste derselben enthält verdünnte Salzsäure (1 Th. käufliche Säure auf 7 Th. Wasser), der zweite reines Wasser, der dritte wieder Salzsäure. Sämmtliches Eisen, sowol die unverarbeiteten Bleche, als auch die aus Schwarzblech schon geformten Waaren, werden zunächst in dem ersten Troge gebeizt. Schwefelsäure, welche man beim Verzinnen anwendet und welche in England verhältnissmässig billiger als Salzsäure ist, wird trotzdem nicht benutzt, weil man es unvortheilhaft für das Verzinken gefunden haben will. Aus diesem ersten Bade kommen die Objecte in den zweiten Trog mit Wasser, dann in den dritten mit frischer Salzsäure, wieder ins Wasser und dann in die Trockenkammer. Die Temperatur der letztern ist eine mässige (40—50° C.), so dass man darin ein- und ausgehen kann; ihre Thüren, welche nach der erwähnten grossen Halle hingehen, stehen sogar gewöhnlich offen. Die Gegenstände dürfen aus der Trockenkammer nicht eher entfernt werden, als bis sie in die Zinkpfannen selbst gebracht werden. Von Zinkpfannen sind zwei vorhanden; die eine, vorzugsweise für Bleche bestimmt, ist 7′ lang, 2′ breit und 4′ tief; die andere, für kleinere Gegenstände, 4′ lang, 2′ breit und $3^1/_2$′ tief. Beide sind von Schmiedeeisen, mit abgerundeten Ecken. Die Qualität des Zinkes muss die beste sein; es wird in den Pfannen in dünnem Fluss erhalten und dabei vor Oxydation durch etwas aufgestreuten Salmiak geschützt, welcher, mit den Unreinigkeiten des Zinkes und Zinkoxyd zusammenschmelzend, eine schmutzige Decke darüber bildet. Dies genügt vollkommen und macht die Anwendung von Talg und anderm Fett ganz unnöthig. Zugleich löst der Salmiak das sich stellenweise doch bildende Oxyd immer auf. Es wird grauer oder röthlicher, aber nicht theeriger Rohsalmiak genommen. Die Gegenstände werden noch warm aus dem Trockenofen in die Zinkpfannen gebracht und einige Sekunden untergetaucht gehalten; dann werden sie mit Zangen herausgezogen, nachdem man vorher noch etwas Salmiak gerade auf die betreffende Stelle gestreut hat, und sofort in einen daneben stehenden Trog mit Wasser gesteckt. Dann werden sie mit Sägespänen trocken gebürstet und sind nun fertig zum Verkauf. Ausgenommen hiervon sind nur die gewellten Bleche, welche ihre Wellen erst jetzt erhalten. Zu diesen verwendet man Blech, wovon

145 Tafeln auf die Tonne (à 20 Ctr.) gehen. Die Tafeln sind 6′ lang und 2′ 6″ breit; dies entspricht also einem Gewicht von nicht ganz einem Zollpfd. auf den Qdtf. Engl. oder einer Dicke von etwa $^1/_{40}$″ Rhein. Bei der Verarbeitung gehen durch die mit der langen Seite parallel laufenden Wellen von der Breite 8″ verloren, $1^1/_2$″ werden an jeder Seite zum Ueberlegen über das nächste Blech gerechnet und so behält jede Tafel eine nutzbare Breite von genau 2′. Die Wellen werden durch Pressung erzeugt. Zunächst geht die Tafel, sowie sie vom Verzinken kommt, um etwa entstandene Falten und Einknickungen auszugleichen, durch ein kleines Walzenpaar mit Walzen von 3′ Länge und 2″ Durchmesser. Die Presse besteht aus einem 8″ langen und 4″ breiten eisernen Bodenstück, dessen Oberfläche zwei Wellen zeigt, welche der Länge nach verlaufen, und aus einem dazu passenden Oberstück, welches in einer Parallelführung von eisernen Schienen über dem Bodenstücke auf- und abgeht. Seine Hebung und Senkung wird durch eine excentrische Scheibe bewerkstelligt; der Hub beträgt nur wenige Zoll. Jede Furche wird zweimal gepresst, das Blech also das erste Mal für zwei Stösse darunter gelassen und nachher für jeden Stoss immer nur um eine Furche verschoben, so dass die beiden in der Presse vorhandenen Furchen nach einander zur Wirkung kommen. Die Operation geht, wie begreiflich, sehr schnell vor sich. Endlich ist noch ein Biegewalzwerk vorhanden, dessen Walzen den Wellen entsprechend kannelirt sind, weil häufig Bedachungen in Bogenform angewendet werden, selbst bis Spannungen von 30 und mehr Fuss, ohne dass man irgend eine Stütze in der Mitte anbrächte.

G. Bedson[1]) beschrieb ein verbessertes Verfahren zum Verzinken des Eisendrahtes, die Redaktion des Monatsblattes des hannov. Gewerbevereins[2]) eine Methode, Schmiedeeisen zu verzinken. In beiden Fällen sei auf die Quelle hingewiesen.

F. Girard[3]) (in Paris) liess sich (für Frankreich) einen Apparat zum Verzinnen, Verzinken und Verbleien von Blechen patentiren. Derselbe (Fig. 4) besteht in einem gusseisernen Kessel *A*, der das Zinnbad enthält und in den Ofen *A′* eingemauert ist. An den beiden Seitenwänden des Kessels sind starke Wangen *e* mit Schlitzlagern zur Aufnahme der Zapfen der Walzen *ff′* angegossen, zwischen welchen das in das Zinn eingetauchte Blech durchgezogen wird. Diese Walzen bestehen aus Schmiede- oder Gusseisen.

---

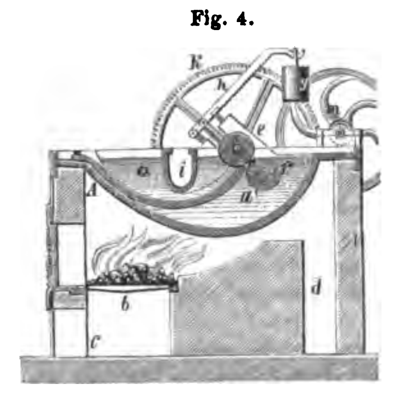
1) G. Bedson, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 209.

2) Monatsblatt des Gewerbevereins für Hannover, daraus Polyt. Centralbl. 1865 p. 1080.

3) F. Girard, Génie industriel 1864 Nov. p. 257; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 164; Polyt. Centralbl. 1865 p. 229; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 14.

Die Dicke der Zinnschicht kann man variiren lassen, je nachdem man die Walzen einander näher oder entfernter stellt. Dies erreicht man dadurch, dass man das Gewicht *g* ändert, welches vermittelst des Hebels *h'* das Lager der oberen Walze belastet. Durch den Hilfskessel *i*, der zum Anwärmen des Zinns dient, wird der Kessel in zwei Abtheilungen getheilt, von denen die eine *a* eine Decke von Zinkchlorür und die andere *a'* eine Decke von Harz oder Fett über dem Zinnspiegel hat. Die Axe der oberen Walze wird durch ein Stirnrädervorgelege *k* von der Welle *m* getrieben, die mit Schwungrad und Fest- und Losscheibe versehen und so an eine Elementarkraft angeschlossen werden kann. Die untere Walze wird durch Reibung von der oberen mitgenommen. Der Zinnspiegel im Kessel muss bis über die Berührungslinie der beiden Walzen hinauf reichen. Eine Metallplatte innerhalb des Kessels dient zur Führung der Bleche. Das mit dem geschmolzenen Zinn oder Blei überdeckte Blech erfährt zwischen den Walzen eine Art Streckung, durch welche die Dicke der Schicht ausgeglichen und der Oberfläche ein hoher Glanz verliehen wird. Durch die Wirkung der Capillarität bildet sich überdies oberhalb der Berührungslinie der Walzen eine Schicht reinen Metalls, welche beim Austritt des Blechs aus den Walzen sich auf dasselbe auflegt und dadurch den Glanz der Oberfläche noch erhöht. Die Walzen selbst verhindern, dass das überschüssige Zinn an dem Blech hängen bleibt. Die Zapfen der oberen Walze liegen in dem Fett, welches den Zinnspiegel bedeckt, und werden dadurch immer in Schmierung erhalten. Will man den Apparat zum Verzinken von Blechen benutzen, so fülle man den Kessel bis über die Zapfen der unteren Walze mit Blei und bringe erst darüber das Zinkbad. Da nämlich das Zink den Kessel und die Walzen stark angreift, so muss man die Menge desselben auf ein Minimum beschränken, und dies erreicht man durch die Bleifüllung, die in Folge ihres specifischen Gewichts stets am Boden bleibt. Auf diese Weise erhält man Blechtafeln, die auf der einen Seite verzinkt und auf der anderen verbleit sind, ein im Handel gesuchtes Produkt. Die hierdurch hergestellte Verzinkung ist deshalb sehr gut, weil die Zinkschicht sehr dünn wird und daher nicht leicht abblättert.

Fig. 4.



Otte[1]) (in Commercy) beschreibt ein Verfahren zum Verkupfern und Verzinnen von Eisendraht. Das Verfahren *zum Verkupfern* der zur Drahtfabrikation bestimmten Eisenstäbe, welche das Zieheisen nur einmal zu passiren haben, besteht darin, dieselben, ohne sie vorher abzubeizen, mit einer schwachen Zinkschicht zu überziehen, bevor sie in das gewöhnlich angewendete Kupfervitriolbad gebracht werden. Zu diesem Zwecke giebt es verschiedene Methoden; die von Otte angewendete ist eine sehr einfache: der Eisenstab wird in mit gewöhnlicher käuflicher Salzsäure angesäuertes Wasser gelegt, in welches man Zinkplatten, und zwar in dem Verhältnisse von 1 bis $1^1/_2$ Kilogr. des letzteren auf 100 Kilogr. Eisen bringt, worauf sich sofort eine elektrochemische Wirkung zeigt. Das Zink löst sich und schlägt sich auf dem Eisen nieder, letzteres nimmt eine weisslichgraue Färbung an, und nach Verlauf von zwei Stunden ist der Stab hinlänglich vorbereitet, um in die gewöhnliche Kupfervitriollösung gebracht zu werden, in welcher man ihn fünf bis sechs Minuten lang liegen lässt. Dabei nimmt er eine ziegelrothe, etwas matte Farbe an; passirt er nun einmal das Zieheisen, so erhält er eine schöne kupferrothe Oberfläche und der verkupferte Draht ist fertig. Der auf diese Weise verkupferte Eisendraht, welcher so allgemein angewendet wird, hat den Fehler, dass er sich leicht oxydirt; dieser Nachtheil würde sich bedeutend vermindern und in Folge dessen würde sich die Haltbarkeit der Springfedermatratzen, bei denen der die Federn befestigende Bindfaden in Folge der Oxydation des Drahtes bald zerreisst, wesentlich vermehren lassen, wenn man den letzteren, anstatt ihn zu verkupfern, mit einer Art Messing überzöge oder noch besser verzinnte.

Um den Draht mit *Messing zu überziehen*, verfährt man auf folgende Weise. In dem gewöhnlichen Kupfervitriolbade löst man Zinnchlorür und zwar auf 1 Theil Kupfervitriol $^3/_4$ Theile Zinnsalz, und bringt die auf die angegebene Weise galvanisirten (verzinkten) Stäbe in dieses Bad. Nachdem sie fünf bis sechs Minuten in demselben verweilt und eine schmutzig röthliche Farbe angenommen haben, entfernt man sie aus der Flüssigkeit und bringt sie in's Zieheisen, wonach der Draht eine schöne strohgelbe oder goldgelbe, von der anhaftenden Kupferzinnlegirung gebildete Oberfläche zeigt. Indessen besteht, wie schon angedeutet, das beste Mittel, den Draht vor Oxydation möglichst zu schützen, darin, ihn durch das folgende Verfahren zu verzinnen. Die auf dem oben beschriebenen Wege verzinkten Stäbe werden mit Platten von reinem Zink verbunden und dann zwei Stunden lang in einem Bade gelassen, welches zusammengesetzt ist aus:

---

1) Otte, Génie industriel 1865 Août p. 61; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 294; Chem. Centralbl. 1865 p. 1069.

Wasser	100 Kilogr.
Weinsäure	2 „
Zinnsalz	2 „
Käuflicher Soda	3 „

Zunächst wird die Weinsäure in Wasser gelöst; dann bringt man die angegebene Menge Zinnsalz in einen leinenen Sack, den man in die Weinsäurelösung hängt; es entsteht ein weisser Niederschlag, der beim Umrühren der Flüssigkeit verschwindet. Die klare Lösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Die zum Ausziehen bestimmten und mit einigen Zinkplatten versehenen Eisenstäbe werden auf zwei Stunden in dieses Bad gebracht. Sie erscheinen dann mattweiss, nehmen aber durch einmaliges Passiren des Zieheisens Farbe und Glanz des Zinns an.

Ch. Weintraub[1]) (in Offenbach) ätzt Eisen und Stahl mit Borsäure, indem er die Zeichnungen mit Borsäurelösung aufträgt und dann den Gegenstand erhitzt. H. Schwarz[2]) (in Graz) empfiehlt diese Methode zum Verzieren von Stahlgegenständen, da die mit Borsäure erhitzten Stellen weiss bleiben, aber matt werden, während die übrige Stahlfläche die Anlauffarben zeigt.

Dullo[3]) beschreibt ein Verfahren der Verkupferung des Gusseisens, welches für alle Arten von Guss anwendbar sein soll. Man reinigt den eisernen Gegenstand sorgfältig durch Bürsten mit Salzsäure; den so gereinigten Gegenstand lässt man in schwach angesäuertem Wasser so lange liegen, bis man ihn, ohne ihn vorher abzutrocknen, in das Kupferbad bringt, welches durch Lösen von 25 Grm. Kupferoxyd in 170 Grm. roher Salzsäure und Zusatz von 0,25 Liter Wasser und 0,5 Liter Alkohol dargestellt wird. In dieses legt man den eisernen Gegenstand und lässt ihn in der Kälte einige Stunden darin liegen, worauf er sich mit einer gleichmässigen, sehr dichten und fest haftenden Kupferschicht überzogen haben wird. Das Kupferbad darf nicht sauer sein, auch nicht zu concentrirt, auch nicht mehr Wasser enthalten, als nothwendig ist. Der Alkohol ist ein treffliches Mittel, um den Ausscheidungsprocess von Metallen aus ihren Salzsolutionen vermittelst anderer Metalle zu verlangsamen und deshalb in sehr dichtem Zustande zu bewirken. Durch Zusatz von mehr oder weniger Alkohol, der bekanntlich die Elektricität nicht leitet, kann man den

1) Ch. Weintraub, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 17; Dingl. Journ. CLXXVII p. 79; Chem. Centralbl. 1865 p. 847; Polyt. Centralbl. 1865 p. 812.

2) H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 12; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1080.

3) Dullo, Polyt. Notizbl. 1865 p. 64; Dingl. Journ. CLXXIV p. 462; Polyt. Centralbl. 1864 p. 1654; Chem. Centralbl. 1865 p. 1024.

Strom beliebig schwächen. Wenn man zu obiger Kupferlösung kein Wasser, sondern nur Alkohol anwendet, so verkupfert sich das Eisen zwar auch, es bildet sich aber nur eine sehr dünne, für die meisten Zwecke zu dünne Haut, deshalb ist etwas Wasserzusatz zu empfehlen. Ein Uebelstand dieser Methode ist der, dass sich, sobald sich eine Schicht Kupfer auf dem Eisen abgelagert hat, darüber eine dünne, aber dicht anhaftende Schicht von Kupferchlorür anlegt, die bei längerer Einwirkung auch zu metallischem Kupfer reducirt wird. Da man aber hierauf nicht immer warten kann, so muss man das Kupferchlorür beseitigen, damit sich nicht an der Luft Kupferoxyd, resp. Kupferoxydul bildet und so den Gegenstand unansehnlich macht. Dazu wäscht man den Gegenstand, sowie er aus dem Bade kommt, ohne ihn mit den Fingern anzufassen, erst gut mit Wasser ab, dann mit wenig verdünnter Salzsäure, hierauf mit verdünnter Natronlauge, dann wieder mit Salzsäure und schliesslich nochmals mit Natronlauge. Man kann dabei immer die Bürste handhaben, um das Kupferchlorür aus den vertieften Stellen zu beseitigen. Schliesslich trocknet man den Gegenstand an einem warmen Orte. Die so verkupferten Gegenstände kann man mit einem silberweissen, sehr schönen Ueberzuge versehen, wenn man sie in eine Auflösung von 10 Grm. Eisenchlorür in 0,5 Liter Alkohol von 60 Proc. taucht und mit metallischem Zink in Berührung bringt; man thut aber gut, diese Eisenlösung schwach zu erwärmen, weil sonst die Action zu langsam von statten geht.

Fr. Weyl[1]) (in Paris) beschreibt ein neues Verfahren des Verkupferns[2]), Bronzirens, Verzinnens, Verbleiens etc. von Eisen (und andern Metallen). Er wendet zu dem Ende Bäder an, die aus Metallsalzen oder Metalloxyden bestehen, welche in Alkalien — Kali oder Natron — in Lösung gehalten werden, und zwar, wie in den meisten Fällen, durch Vermittlung bestimmter Mengen von gewissen organischen Substanzen, z. B. Weinsäure, Glycerin, Albumin; oder durch irgend eine andere für das Verfahren unschädliche, die Fällung des Metalls durch das fixe Alkali verhindernde Substanz; oder auch, wenn dies hinreichend ist, durch den Ueberschuss des fixen Alkalis selbst. Die Metallüberzüge erzeugt er mittels dieser Bäder, den verschiedenen Fällen entsprechend, entweder mit oder ohne die Beihilfe und den Contact von metallischem Zink oder Blei, meistens bei gewöhnlicher, nach Umständen auch bei höherer Temperatur. Für die

---

1) Fr. Weyl, Annal. de chim. et de phys. (4) IV p. 374; Compt. rend. LIX p. 761; Dingl. Journ. CLXXV p. 31; CLXXVII p. 40; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 405; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 414; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1222; Chem. Centralbl. 1865 p. 746.

2) Vergl. Oudry's Verfahren, Jahresbericht 1864 p. 67.

Praxis wie für die Theorie besonders wichtig hält der Verfasser seine Methoden des Verkupferns und Bronzirens von Schmiedeeisen, Gusseisen und Stahl, insofern sich mittels der früher gebräuchlichen Verfahrungsarten einerseits ein genügend festes Anhaften des Metallüberzugs nicht erreichen lässt, andererseits aber bei Anwendung jener Methoden die zu verkupfernden Gegenstände erst mit mehreren Schichten anderer, die Elektricität leitender und der Einwirkung von Säuren widerstehender Substanzen überzogen werden müssen, bevor sie der Wirkung der galvanischen Säule und des Kupfervitriols unterzogen werden können. Diese vorbereitende Behandlung hat aber — abgesehen von den dadurch verursachten Kosten — noch den Uebelstand, dass die Feinheiten der Ornamentirung bei verzierten Stücken mehr oder weniger beeinträchtigt werden. Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl lassen sich nach dem Verfahren des Verfassers in einer so charakteristisch soliden Weise verkupfern und bronziren, dass sie durch das feste Anhaften des Ueberzugs leicht von den gleichen, nach den jetzt üblichen Methoden verkupferten oder bronzirten Metallen unterschieden werden können; überdiess ist der Verfasser im Stande, die Farben und Farbentöne der Metallüberzüge nach Belieben abzuändern und dadurch eine Reihe von Resultaten hervorzurufen, welche die Technik bisher nicht erzielen konnte, weder direct, noch auf eine so dauerhafte Weise.

a) *Verkupfern.* Zur Darstellung der zum Verkupfern von Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl dienenden Bäder löst man zunächst schwefelsaures Kupferoxyd in Wasser; in einem zweiten Gefäss löst man dann Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron) oder die anzuwendende organische Substanz in Natronlauge; hierauf giesst man die erstere Lösung in die letztere und verdünnt mit der geeigneten Menge Wasser. Zur Bestimmung der für seine Natronlösungen erforderlichen Gewichtsmengen von Kupfervitriol, Weinsäure, Seignettesalz und Wasser hat der Verfasser eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Hauptergebnisse folgende sind: 1) Nimmt man von dem schwefelsauren Kupferoxyd und dem Seignettesalz (weinsaurem Natron-Kali) die dem neutralen, 2 Aeq. Kupferoxyd auf 1 Aeq. Weinsäure enthaltenden weinsauren Kupferoxyd entsprechenden Mengen, so scheidet sich die Hälfte des Kupferoxyds als basisches weinsaures Salz aus, welches in der blass blauen Natronlösung suspendirt bleibt. Alle auf diese Weise dargestellten Lösungen sind zur Erzielung einer guten Verkupferung wenig geeignet; sie lassen sich jedoch verwenden, um auf Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl, sowie auf Blei und Zink, verschiedene Färbungen hervorzurufen. 2) Setzt man den eben erwähnten alkalischen Lösungen die gleiche Menge Weinsäure oder selbst auch Seignettesalz zu, welche sie bereits enthalten, so dass auf

1 Aeq. Kupferoxyd 1 Aeq. Weinsäure kommt, so löst sich das ausgeschiedene basische Salz vollständig und die Flüssigkeit nimmt eine dunkelblaue Färbung an, vorausgesetzt, dass sie — wie sich übrigens von selbst versteht — die nöthige Menge Natron enthält. Mit den in dieser Weise dargestellten Flüssigkeiten lassen sich Gusseisen, Stabeisen und Stahl in Berührung mit Zink — vorausgesetzt, dass den unter 3 und 4 angegebenen Bedingungen entsprochen wird — vollkommen verkupfern. 3) Diese zum Verkupfern des Gusseisens mit rother oder goldgelber Farbe geeigneten Lösungen dürfen, wenn sie gute Resultate geben sollen, nicht über 6 Proc. und nicht unter 0,5 Proc. schwefelsaures Kupferoxyd enthalten. 4) Solche Lösungen, die schwefelsaures Kupferoxyd und Weinsäure in dem Verhältniss enthalten, welches dem aus 1 Aeq. Weinsäure auf 1 Aeq. Kupferoxyd bestehenden weinsauren Kupferoxyd entspricht, verkupfern im Anfange sehr gut, bei fortgesetztem Gebrauch verlieren sie aber diese Eigenschaften mehr oder weniger. Ein gut und fast unbegrenzt lange verkupferndes Bad erhält man, wenn man dieser Flüssigkeit überschüssige Weinsäure, am besten als Alkalisalz, z. B. als Seignettesalz, zusetzt.

Als empfehlenswerthes Beispiel führt der Verf. eine Lösung an, welche fortwährend gute Resultate giebt und sich fast unbegrenzt lange conservirt; dieselbe ist nach den im Vorstehenden angegebenen Grundsätzen dargestellt.

Auf 10 *Liter Wasser:*

350 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd,
1500 „ „ Seignettesalz,
800 „ Aetznatron, welches 50 bis 60 Proc. freies Natron enthält.

350 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd, $CuO, SO_3 + 5HO$, erfordern 422 Grm. Weinsäure ($C_8H_4O_{10} + 2HO$), wenn auf 1 Aeq. Kupferoxyd 1 Aeq. Weinsäure kommen soll. Nun enthalten aber 1500 Grm. Seignettesalz, $(KO, NaO)\ C_4H_8O_{10} + 7HC$, 824 Grm. Weinsäure mit 2 Aeq. Wasser; demnach kommen in dem angegebenen Bade, welches fortwährend vortreffliche Resultate giebt, nahezu 2 Aeq. Weinsäure auf 1 Aeq. Kupferoxyd.

In den Bädern erleiden Gusseisen, Stabeisen und Stahl, sowie alle diejenigen Metalle, deren Oxyde in Kali und Natron nicht löslich sind, keine Veränderung. Sie verkupfern sich nicht, und somit findet auch in der Lösung keine Veränderung statt. Bringt man aber in das das Bad enthaltende Gefäss metallisches Zink oder Blei, so genügt es, dass sämmtliche zu verkupfernde, im Bade über und neben einander gelegte guss- oder schmiedeeiserne oder stählerne Gegenstände sich gegenseitig berühren, und dass ein einziger mit dem Zink, bezüglich Blei, in Contact ist, damit sie von einer so fest anhaftenden

Kupferschicht überzogen werden, dass sich durch das stärkste Reiben oder durch das kräftigste Handhaben der Kratzbürste nicht die geringste Spur des abgelagerten Kupfers entfernen lässt. Die Kupferschicht verstärkt sich innerhalb gewisser, durch die Praxis an die Hand gegebener Grenzen, je länger die Gegenstände im Bade verweilen.

Obgleich bei diesem Verkupferungprocesse die durch den Contact zwischen Zink und Eisen in der alkalischen Flüssigkeit erzeugte galvanische Wirkung eine gewisse Rolle spielt, so veranlassen doch die im Nachstehenden mitgetheilten Beobachtungen den Verf. zu der Annahme, dass die unter den erwähnten Bedingungen stattfindende Verkupferung des Guss- und Schmiedeeisens und des Stahls nicht ausschliesslich der galvanischen Wirkung zuzuschreiben ist, sondern dass eine speciell chemische Wirkung gleichfalls dazu beitragen kann, nämlich:

1) Zink und Blei, sowie alle Metalle, deren Oxyde in Kali und Natron löslich sind, und welche nur ein einziges mit Säuren zu wirklichen Salzen sich verbindendes Oxyd bilden, überziehen sich in den Bädern mit einer dünnen Kupferschicht, welche mit der Zeit des Eintauchens nicht zunimmt. Diese Metalle oxydiren sich auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds und das so reducirte Kupfer überzieht sie mit einem dünnen Häutchen. Beim Verkupfern des Eisens kann das auf diese Weise von vorn herein verkupferte Zink zu einer grossen Anzahl auf einander folgender Operationen dienen, ohne dass man jenes Kupferhäutchen, welches übrigens namentlich an den vom Eisen berührten Stellen nur schwach anhaftet, zu beseitigen braucht. 2) Ferner muss der Verf. besonders darauf aufmerksam machen, dass die Berührungsfläche zwischen dem Eisen und dem Zink möglichst klein und gewissermaassen auf einige Punkte beschränkt sein kann, und dass gleichwohl die Verkupferung des Schmiede- und Gusseisens in der genügendsten Weise erfolgt. Ist hingegen die Berührungsfläche zwischen Zink und Eisen zu beträchtlich, so kann die Verkupferung sehr rasch stattfinden; in diesem Falle zeigt sie aber meistens viele Mängel und Fehler. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, musste der Verf. umfassende Versuche machen; die Resultate derselben dienten dazu, eine Ausführungsweise des Verfahrens festzustellen, welche im Folgenden näher beschrieben ist und allen Anforderungen entspricht.

Noch hat der Verf. hier der Beobachtung zu gedenken, dass chemisch reines Zinn, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur in das Bad gebracht wird, sich darin nicht verkupfert, und die Lösung nicht zersetzt, dagegen es sich oxydirt, sobald man es mit Zink berührt. Das dabei gebildete Zinnoxydul verwandelt sich, indem es die Hälfte des Sauerstoffgehalts eines andern Antheils Kupferoxyd aufnimmt, in Zinnoxyd, und in Folge dessen findet eine theilweise Zersetzung der

Lösung statt, indem sich rothes Kupferoxydul niederschlägt. Dieser Vorgang findet so lange statt, als metallisches Zinn vorhanden ist, und nach kurzer Zeit erscheint die blaue Lösung ganz farblos und ist vollständig entkupfert. Diese Beobachtung führte den Verf. zu dem Schlusse, dass alle Metalle, welche mehrere mit Säuren zu wirklichen Salzen sich verbindende und in fixen Alkalien lösliche Oxyde bilden, durch seine Lösungen beim Contact mit Zink nicht verkupfert werden, sondern auf das Bad zersetzend wirken, indem sie rothes Kupferoxyd niederschlagen.

Soll die Verkupferung vor sich gehen, so werden die guss- oder schmiedeeisernen oder stählernen Gegenstände mit saurem Wasser abgebeizt, in reinem Wasser abgespült, dann in alkalisches Wasser (eine sehr stark verdünnte Natronlösung) getaucht, mit der Kratzbürste gerieben, wieder in reinem Wasser abgewaschen, und dann in die das metallische Zink und die Kupferlösung enthaltenden Gefässe gebracht. Zum Abbeizen eignet sich am besten Wasser, welches mit Schwefelsäure so stark angesäuert ist, dass es 2° B. zeigt. Diese Operation beansprucht nur 5 bis 10 Minuten, und das auf diese Weise abgebeizte Gusseisen zeigt nach dem Verkupfern keine (feine) Löcher, da seine Poren nicht von Säuren durchdrungen sind. Die anzuwendenden Gefässe müssen der Einwirkung der Laugen widerstehen und dürfen auf die Bäder nicht zersetzend einwirken. Sie können demnach aus Steinzeug oder aus emaillirtem Gusseisen, aus mit Guttapercha gefüttertem Holz, aus Schiefer, hornisirtem Kautschuck etc. bestehen. Bei Versuchen im Kleinen wendet man Gefässe aus Glas oder Porcellan an. Die Gefässe werden über ein grosses, die Auflösung enthaltendes Reservoir gestellt. Nachdem sie mittels einer Pumpe oder eines Hebers mit der Auflösung gefüllt sind, werden die zu verkupfernden gusseisernen, schmiedeeisernen oder stählernen Gegenstände an einem Zinkdrahte hinein gehängt. Nach Verlauf einer gewissen Zeit, welche nach dem beabsichtigten Farbeton, sowie nach der gewünschten Beschaffenheit und Stärke der Verkupferung von 3 bis 72 Stunden variiren kann, öffnet man den am untern Theile des Gefässes befindlichen Hahn, damit die Kupferlösung in das darunter stehende Reservoir abläuft, und lässt dann über die verkupferten Gegenstände reines Wasser fliessen, so dass sie vollständig abgespült werden. Hierauf lässt man das Waschwasser durch einen zweiten Hahn aus dem Badegefässe abfliessen, nimmt die verkupferten Gegenstände heraus, behandelt sie mit der Kratzbürste, trocknet sie erst in handwarm gemachten Sägespähnen von hartem Holz und bringt sie dann in den Trockenschrank.

Die Anwendung von Zinkdraht anstatt Zinkblech gewährt hauptsächlich folgende Vortheile: 1) Kleine Berührungsfläche zwischen Eisen

und Zink, eine Bedingung, von welcher das Gelingen der Operation vorzüglich abhängt. 2) Der zu verkupfernde Gegenstand hängt an dem Drahte von allen Seiten frei ins Bad hinab, so dass er sich überall gleichmässig verkupfert. 3) Es bildet sich eine nur sehr geringe, fast unwägbare Menge Zinkoxyd, so dass dasselbe zu zahlreichen Verkupferungen angewendet werden kann, ohne dass eine Wiederbelebung desselben mittels Schwefelnatrium erforderlich ist. 4) Ersparung an Zink, insofern dieselben Drähte zu sehr vielen Operationen angewendet werden können.

Es ist zweckmässig, aber nicht absolut nöthig, die Gegenstände nach dreistündigem Verweilen im Bade aus demselben heraus zu nehmen, und mit der Kratzbürste zu behandeln und dann neuerdings in das Kupferbad zu bringen.

Bei Arbeiten im grösseren Maasstabe ist die Anwendung eines von Dumas angegebenen Apparates empfehlenswerth. Bei demselben hat das Gefäss, welches die zu verkupfernden Gegenstände enthält, eine besondere Einrichtung. Die Kupferlösung läuft tropfenweise oder in ganz dünnem Strahle aus dem oberen Theile desselben in den grossen unteren Behälter ab, während gleichzeitig im unteren Theil jenes Gefässes fortwährend neue Lösung in der Art zufliesst, dass der Spiegel der Flüssigkeit constant bleibt. Durch die auf diese Weise der Kupferlösung mitgetheilte, wenn auch unbemerkbare, doch continuirliche Bewegung von unten nach oben wird eine vollkommene Homogenität des Bades unterhalten, welche die Gleichartigkeit der Verkupferung sichert.

Sind die Lösungen nach längerem Gebrauche erschöpft, so lässt sich ihnen ihre frühere Wirksamkeit durch ein sehr einfaches Verfahren wieder ertheilen. Die erschöpfte Kupferlösung, welche eine geringe Menge Zinkoxyd enthält, wird nämlich mit einer Lösung von Schwefelnatrium versetzt, wodurch das Zink als Schwefelmetall ausgefällt und das Bad gleichzeitig mit Aetznatron angereichert wird. Man braucht nun in dem Bad blos eine neue Menge schwefelsaures Kupferoxyd zu lösen, damit es wieder zum Verkupfern geeignet ist.

Der Apparat lässt sich aber auch so einrichten, dass die Lösung stets einen gleichen Kupfergehalt behält. Zu diesem Zweck wird in das Gefäss ein an seinem untern Ende mittels eines beweglichen Ventils von Kautschuk verschlossener Cylinder eingeführt, welcher mit Kupferoxydhydrat gefüllt ist. Das Ventil steht mit einem in der Kupferlösung schwimmenden Aräometer in Verbindung, so dass es geschlossen ist, wenn letzteres den der ursprünglichen Dichtigkeit der frischen Lösung entsprechenden Grad angiebt. Je mehr Kupfer sich aus der Lösung absetzt, desto mehr nimmt ihre Dichtigkeit ab; alsdann sinkt der Aräometerschwimmer und öffnet das Ventil, die Lösung dringt in den Cylinder, steigt in ihm in die Höhe und löst Kupferoxyd

auf. Die ganze Flüssigkeit wird nun umgerührt, und sobald sie ihr normales specifisches Gewicht, mit anderen Worten ihren anfänglichen Kupfergehalt, wieder erreicht hat, steigt das Aräometer und das Ventil schliesst sich wieder. Es bleiben mithin diejenigen Bestandtheile der Verkupferungslösungen, welche einigermaassen im Preise stehen, nämlich Aetznatron, Seignettesalz oder Glycerin etc., beständig im Gebrauch, wodurch das Verfahren sehr billig wird.

Alle diese Details der Ausführung sind ungeachtet ihrer Einfachheit zur Erzielung guter Resultate durchaus nothwendig. Ihre Nichtbeachtung würde bedeutende Nachtheile verursachen. Wenn man z. B. beim Abbeizen das allgemein übliche Verfahren befolgen, d. h. das Gusseisen mittels einer aus Messingdraht bestehenden Kratzbürste behandeln wollte, nachdem es aus der Beize heraus genommen, und selbst nachdem es dann mit Wasser gewaschen worden, so würde es sich in Folge des Umstandes, dass es in seinen Poren noch Spuren von Säure enthält, mit einer nicht fest anhaftenden dünnen Kupferschicht überziehen. In die Bäder des Verf. gebracht, würde es sich zwar gänzlich mit einer Kupferschicht bedecken, das Resultat wäre aber nur scheinbar ein gutes. Die erste Kupferschicht, welche sich beim Verkupfern in einem sauren Bade bildet, so dünn sie auch sein mag, vermindert die Adhärenz und Dauerhaftigkeit der nachfolgenden Verkupferung, so dass die auf die angegebene Weise abgebeizten Gegenstände nach mehr oder weniger langer Zeit, besonders an feuchter Luft, sich leicht verändern können. Die nach den Methoden des Verf. unter Beobachtung der erforderlichen Bedingungen verkupferten Gegenstände widerstehen hingegen den Einwirkungen der Atmosphärilien in auffallendem Grade und lassen sich auch zu hohen Temperaturgraden erhitzen, ohne zu leiden. Der oben angegebene Nachtheil lässt sich durch Anwendung einer aus Stahldraht bestehenden Kratzbürste anstatt einer solchen aus Messingdraht vermindern; doch ist es besser, die mit verdünnter Säure abgebeizten Gegenstände sofort in eine sehr verdünnte Natronlösung zu bringen, sie einige Zeit in derselben liegen zu lassen und dann mit der Kratzbürste zu behandeln, bevor sie in das Kupferbad kommen. Ueberdiess ist zu beachten, dass, wenn die mit Säure abgebeizten Gegenstände sogleich in die Kupferlösungen gebracht werden, durch die geringe Menge von Eisenoxydulsalz, welche das Gusseisen imprägnirt, eine äquivalente Menge rothes Kupferoxydul gefällt wird, welche den Gegenstand bedeckt, daher die Adhärenz der Verkupferung zum Theil verhindert und nothwendig die Reinheit des gewünschten Farbetons beeinträchtigt. Allerdings hört diese Ausfällung von Kupferoxydul bald auf, weil das Eisenoxydul rasch in Oxyd übergeht, daher man nur die Gegenstände aus dem Bade heraus zu nehmen, sie mit der Kratzbürste zu behandeln und dann wieder in das Bad zu bringen hat, um

sicher ein tadelloses Resultat zu erhalten; indessen ist es offenbar vorzuziehen, die Gegenwart von Eisenoxydul ganz zu vermeiden, indem man die Gegenstände auf die angegebene Weise vorbereitet.

Die Hauptvortheile des neuen Verfahrens im Vergleich mit den bisher üblichen Methoden sucht der Verf. in Folgendem: 1) die feste Adhärenz des abgelagerten Kupfers auf dem Guss- und Schmiedeeisen, sowie auf dem Stahle, ohne Zwischenschicht; 2) die rasche Ausführbarkeit, Einfachheit und Billigkeit des Verfahrens; 3) die ganz getreue Reproduktion der zartesten Details ornamentirter Stücke; 4) die Schönheit und Reinheit der erzeugten Farbetöne; 5) die Unschädlichkeit und Unveränderlichkeit der Bäder. Ein ganz besonderer Vorzug dieses Verfahrens liegt 6) darin, dass die nach demselben verkupferten oder mit einem anderen Metall überzogenen Gegenstände, welche stellenweise durch Zufall oder Abnutzung verletzt oder verdorben sind, an ihrem Platze reparirt werden können. Zu diesem Behufe wird die beschädigte Stelle mittelst Natronlauge gut gereinigt, mit einem elastischen Rande oder einem dergleichen Gefässe, welches die Metalllösung aufnimmt, umgeben und dann der Gegenstand mit einem Zinkdrahte berührt, worauf sich eine neue Metallschicht ablagert. Jedenfalls würde man zu diesem Zweck auch eine Kratzbürste anwenden können, mittels deren die Lösung, welche im Moment ihrer Anwendung etwas Zinkpulver suspendirt enthalten müsste, aufgetragen würde.

Auf Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl, welche nach dem Verfahren des Verf. verkupfert worden, lassen sich, und zwar sowohl nach den bisherigen Methoden (mittels der Batterie oder durch Eintauchen), als auch nach besonderen Verfahrungsweisen neue Metallschichten ablagern. Soll z. B. eine bereits vorhandene Kupferschicht eine grössere Stärke erhalten, etwa um dem Guss- und Schmiedeeisen eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Seewassers oder gegen einen häufigen Wechsel von Feuchtigkeit und Trockenheit zu verleihen, so liesse sich dieser Zweck entweder mittels der Batterie und einer angesäuerten Kupfervitriollösung oder auch mittels der Batterie und mit den alkalischen Lösungen des Verf., oder endlich — und dies ist am vortheilhaftesten — durch die successive Anwendung beider Mittel bewerkstelligen. Da die Adhärenz des Kupfers an dem nach dem Verfahren des Verf. behandelten Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl eine durchgängige und vollkommene ist, so genügt eine durch Anwendung der Batterie bewerkstelligte nachträgliche Verstärkung der Kupferschicht um einen Bruchtheil eines Millimeters reichlich, während bei dem bisherigen Verfahren, bei welchem man Zwischenschichten von nicht metallischen Substanzen anwendet, jene Kupferschicht wegen ihrer geringen Adhärenz am Eisen etc. weit stärker, etwa 2 Millimeter dick werden muss. Die Verkupferung der auf solche Weise behandelten

Gegenstände besitzt, während die zartesten Details der etwaigen Ornamentirung unbeeinträchtigt bleiben, eine allen mechanischen Einflüssen widerstehende Solidität.

β) Bronziren. Auch das Bronziren der verkupferten Gegenstände, ja selbst das beliebige Färben derselben in allen Nüancen ist dem Verf. gelungen, und zwar durch blosses Eintauchen — mit oder ohne Mitwirkung von Zink und bei gewöhnlicher Temperatur — in gewisse der oben genannten, ein basisch-weinsaures Kupfersalz enthaltenden Lösungen oder noch besser in Bäder, welche andere Kupfersalze, sowie Seignettesalz und Natron in anderen als den zum Verkupfern angegebenen Verhältnissen enthalten. — Beiläufig sei bemerkt, dass es dem Verf. auch gelungen ist, mit seinen Lösungen und im Contact mit Zink das Platin zu verkupfern, und indem er hiernach das Zink wegnahm, auf jenem kostbaren Metall eine Reihe der schönsten Färbungen hervorzurufen.

Die gewöhnlichen Bronzen (in der französischen Bedeutung des Wortes) lassen sich durch Eintauchen in die Kupferlösungen des Verf. bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls und in schönen Nüancen bronziren. Die Bronzeprobe, welche der Verf. auf diese Weise mit bemerkenswerthem Erfolge behandelt hat, war eine von ihm selbst dargestellte Legirung von goldgelber Farbe, welche enthielt:

Kupfer	83,0
Zink	14,0
Blei	0,6
Zinn	1,3
Nickel	1,1
	100,0

Wird diese Legirung nach dem Verfahren des Verf. ohne Berührung mit Zink behandelt, so nimmt sie eine ganz besondere Färbung und ein eigenthümliches Ansehen an, wodurch sie sich, als neues Material zu Schmuck und zu anderen Luxusgegenständen verarbeitet, von den nach dem gewöhnlichen Verfahren bronzirten Bronzen unterscheiden lässt.

Auf gleiche Weise ist es dem Verf. durch Anwendung von Bädern, welche andere Kupfersalze und Natron, sowie Seignettesalz enthalten, gelungen, das galvanisch niedergeschlagene reine Kupfer bei Berührung mit Zink in verschiedenen Nüancen zu färben. Auf diese Weise ist er im Stande, solchem Kupfer jede gewünschte Bronzefarbe zu ertheilen. Diese Thatsache scheint ihm von um so grösserer Wichtigkeit zu sein, als sich bekanntlich die bisher angewendeten Bronzirungsmittel für galvanisch gefälltes Kupfer nicht eignen, so dass letzterem die gewünschte Bronzefarbe durch einen Anstrich oder Firniss ertheilt werden musste.

γ) Verzinken. Kupfer, sowie verkupferte Metalle verzinkt der Verf. durch Eintauchen in eine concentrirte Aetznatron- oder Aetzkalilösung im Contact mit Zink und indem er die Temperatur des Bades auf 60 bis 100° C. erhöht. Das Zink oxydirt sich dann auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers unter Wasserstoffentwickelung, löst sich im Alkali und schlägt sich zum Theil als Metall auf dem kupfernen oder verkupferten Gegenstande wieder nieder, so dass sich der letztere mit einer dünnen, fest anhaftenden und glänzenden Zinkschicht überzieht. Der Verf. glaubt bemerkt zu haben, dass das auf diese Weise niedergeschlagene Zink von Säuren weniger leicht gelöst wird, als gewöhnliches Zink. Die Verzinkung erfolgt noch rascher, wenn man das Zink — welches das Kupfer berühren muss — noch mit metallischem Blei in Contact bringt.

δ) Verzinnen und Verbleien. Der Verf. kann auch das Kupfer und die verkupferten Metalle, wie Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl, beim Contact mit Zink mittelst eines in einer ziemlich concentrirten Natron- oder Kalilauge gelösten Zinn- oder Bleisalzes verzinnen oder verbleien; das Bad muss jedoch auf 50 bis 100° C. erwärmt werden. Verzinnen lassen sich jene Metalle auch bei gewöhnlicher Temperatur, das Bad muss dann aber mehr Alkali enthalten. Anstatt dieser einfachen Methode könnte man auch das folgende Verfahren anwenden, dessen wesentlicher Vorzug darin bestehen würde, dass man dem Metallüberzug eine grössere Dicke geben und eine Schicht von reinem Zinn, bezüglich reinem Blei, herstellen könnte, anstatt einer solchen aus Zinn oder Zink, bezüglich aus Blei und Zink bestehenden, wie sie bei dem vorher beschriebenen Verfahren sich bilden muss [1]), dem über das Verzinken Gesagten entsprechend. In das die Zinn- etc. Lösung enthaltende Gefäss wird ein poröses Gefäss gestellt, in welchem eine Aetznatronlösung und das metallische Zink enthalten ist; der zu verzinnende Gegenstand kommt in das äussere Gefäss und wird vermittelst eines Leitungsdrahtes mit dem Zink in Verbindung gebracht. Wenn sich das Natron mit dem Zinkoxyd gesättigt hat, so schlägt man das letztere mit Schwefelnatrium nieder; dadurch wird die Aetznatronlösung regenerirt und das weisse Schwefelzink lässt sich verwenden. Zur Verstärkung der galvanischen Wirkung kann man mit dem Zink auch noch Eisen in das mit der Natronlauge gefüllte poröse Gefäss bringen. Zur Aufnahme der alkalischen Zinn-, bezüglich Bleilösungen lassen sich auch Gefässe von Zinn, bezüglich Blei anwenden, um jenen Lösungen nach Maassgabe ihrer Erschöpfung das Zinn oder Blei zu ersetzen.

ε) Unmittelbares Bronziren von Eisen. Der Beobachtung des Verf.

---

1) Wenn man indessen statt des Zinkblechs, was vorzuziehen ist, Zinkdraht anwendet, so schlägt sich fast reines Zinn nieder.

zufolge überziehen sich gusseiserne, mit angelötheten Verzierungen von ächter Bronze versehene Gegenstände in der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer fest anhaftenden Metallschicht, welche das Ansehen von wahrer Bronze hat. Das auf diese Weise behandelte Gusseisen hat genau dieselbe Nüance wie die der Bronzeverzierungen, welche gleichzeitig in das Bad getaucht waren. Der Verf. schreibt dieses Resultat dem geringen Zinngehalt des Lothes zu, indem derselbe allmälig in die Lösung übergeht, ohne diese unter den angegebenen Umständen zu zersetzen. Das Bad, welches auf diese Weise zum Bronziren des mit gelötheten Stellen versehenen Gusseisens gedient hat, bronzirt auch ferner gusseiserne Gegenstände, welche keine Löthstellen haben, offenbar wegen des im Bad aufgelösten Zinnoxydsalzes. Diese Beobachtung brachte den Verf. auf die Idee [1]), der Kupferlösung gleich von vorn herein ein Zinnoxydsalz, z. B. Zinnchlorid oder zinnsaures Natron, zuzusetzen, nebst noch einer geringen Menge Natron. Mittelst der auf diese Weise zubereiteten Bäder gelang es ihm, bei gewöhnlicher Temperatur und in Berührung mit Zink auf Guss- und Schmiedeeisen, Stahl etc. direct ächte Bronze niederzuschlagen.

Nach den bisher bekannten Methoden muss das zu bronzirende Metall erst verkupfert oder vermessingt werden; dann wird es durch Behandlung mit Auflösungen von eigenthümlicher Zusammensetzung, welche jedoch keineswegs eine ächte Bronzirung hervorbringen, bronzirt, wodurch es eine oberflächliche, die Bronze nachahmende, aber nicht dauerhafte Färbung erhält.

Das Zink nimmt bei der beschriebenen Operation dieselbe Nüance an, wie das Gusseisen, und eigenthümlicher Weise wird (trotz der obigen Bemerkungen über die Wirkungen des Zinns und des Zinnoxyduls auf die Kupferlösung) durchaus kein Kupferoxydul niedergeschlagen, wenn man in der geeigneten Weise verfährt. Dieses Verfahren scheint dem Verf. daher sowol in Hinsicht auf seine technischen Verwendungen, als vom theoretischen Standpunkte aus von grosser Bedeütung zu sein. Das Gusseisen, das Schmiedeeisen, der Stahl etc. werden so direct mit wirklicher Bronze überzogen, welche nicht nur eine schöne Nüance, sondern auch eine grosse Dauer hat.

Der Verf. beabsichtigt, später die Resultate zu beschreiben, welche er mit Lösungen erhielt, die nach den hier dargelegten Grundsätzen bereitet sind, und wandelbare, aber bestimmte Mengen von Zinn- und Kupfersalz, von Zinnsalz, von Kupfersalz, von Zinksalz, von Bleisalz und anderen Metallsalzen enthielten. Er wird dann auch die Ergeb-

---

1) Es ist nichts Neues, wenn der Verf. den Vorschlag macht, zur Erzielung eines Bronzeüberzuges der Kupferlösung eine Zinnverbindung zuzusetzen. D. Red.

nisse mittheilen, welche er mit den mit Glycerin oder einem Gemenge von Seignettesalz und Glycerin bereiteten Lösungen erhielt.

Es ist noch anzuführen, dass die, anstatt mit Kupferoxyd, mit einem der Eisengruppe angehörenden Metalloxyde, z. B. mit Kobalt- oder Nickeloxyd, dargestellten Lösungen in einer ganz verschiedenen Weise wirken. Auf Guss- und Stabeisen, sowie auf Stahl geben sie beim Contact mit Zink keinen anhaftenden Ueberzug, weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, aber es zeigt sich dann Wasserstoffentwickelung. Kupfer und vorher verkupferte Metalle dagegen überziehen sich unter den angeführten Umständen, jedoch nur bei erhöhter Temperatur, mit einer weissen Metallablagerung, in Folge der gleichzeitigen Fällung von Zink und Nickel, von Zink und Kobalt etc. Thonerde und Chromoxyd lassen sich auf diese Weise nicht reduciren.

Im Allgemeinen lassen sich die folgenden Sätze aufstellen: Die metallischen Radicale der nach der Formel M_2O_3 zusammengesetzten Oxyde, welche ausserdem noch ein mit Säuren zu Salzen verbindbares Oxydul bilden, können aus ihren alkalisch-organischen Lösungen beim Contact mit Zink und bei höherer Temperatur der Bäder auf das Kupfer niedergeschlagen werden, wobei dann Wasserstoff frei wird. Bei den analogen Metallen dagegen, welche nur ein Salz bildendes Sesquioxyd bilden, z. B. Thonerde und Chromoxyd, ist dies nicht der Fall. Das Kupfer, welches weder zur Eisengruppe gehört, noch ein Salz bildendes Sesquioxyd bildet, wird aus seinen alkalisch-organischen Lösungen auf Gusseisen, Schmiedeeisen, Stahl und andere Metalle in Form einer fest adhärirenden, cohärenten und glänzenden Schicht von chemisch reinem Kupfer, bei Berührung mit ein wenig Zink und bei gewöhnlicher Temperatur niedergeschlagen, und während der Operation entwickelt sich kein Wasserstoff. Bei einer Temperatur von 55 bis 100° C. dagegen nehmen Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl unter den angegebenen Umständen nur verschiedene Färbungen an, welche der Einwirkung der Kratzbürste nicht widerstehen. Die mit einem Kupfersalz und einem Salz eines anderen, zur Kupfergruppe gehörenden Metalls, z. B. einem Zinnoxydsalz, bereitete alkalisch-organische Lösung bronzirt direct unter den angegebenen Umständen und bei gewöhnlicher Temperatur das Gusseisen, das Schmiedeeisen, den Stahl und andere Metalle, durch die gleichzeitige Ablagerung mehrerer Metalle.

Der *Scientific American* [1]) beschreibt ein neues Verfahren beim Kupoloofenbetriebe, welches in der grossen Wooward'schen

---

1) Scientif. American 1865 p. 421; Dingl. Journ. CLXXVII p. 149; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1212.

Giesserei in Manchester angewendet wird. Es beruht darauf, dass anstatt der bisher üblichen Ventilatoren und anderen Gebläsen ein Strom von Wasserdampf Anwendung findet. Der benutzte Kupolofen hatte 28 Zoll engl. Durchmesser bei der gewöhnlichen Höhe; den nöthigen Wind hatte er bisher durch einen Ventilator von 4 Fuss Durchmesser erhalten, der eine Dampfmaschine von 8 Pferdestärken erforderte. Am oberen Theile des Ofens, dicht unter der Gicht, mündet ein Dampfrohr von $1^{1}/_{4}$ Zoll engl. Durchmesser in eine schmiedeeiserne Esse, deren Länge etwa der Tiefe des Ofenschachtes gleich ist. Wird dann ein Dampfstrahl zugeführt, so entsteht ein theilweises Vacuum unter der Esse, und dadurch wird ein kräftiger durch die Charge hindurch gehender Luftstrom erzeugt. Nachdem die Charge aufgegeben und der Ofen auf die gewöhnliche Weise in Brand gesetzt worden ist, wird die Gichtklappe geschlossen und der Dampf in die Esse zugelassen; der aufsteigende Dampfstrom reisst aus dem Ofenschachte Luft mit sich und erzeugt somit in demselben dicht über der Beschickung ein theilweises Vacuum. Da die Gicht vollständig geschlossen ist, so kann die Luft nur durch zehn, zu diesem Zweck dicht über der Herdsohle angebrachte Oeffnungen zutreten, durch welche sie in einem constanten und ununterbrochenen Strome eindringt, auf alle Theile des Brennmaterials gleich stark einwirkt und in dieser Weise im ganzen Ofen eine gleichmässige Hitze, folglich auch eine vollkommenere Verbrennung hervorbringt. Bei den abgeführten Versuchen ergab sich eine bedeutende Ersparniss, sowie der Vortheil, dass mit einem Roheisen von geringer Qualität bessere Güsse erzielt werden konnten, als bisher. Zum Schmelzen von 1 Tonne Eisen war wenig über 1 Ctr. Kokes erforderlich und das Einschmelzen der Charge beanspruchte weit weniger Zeit als sonst. Ein weiterer Vorzug dieses Verfahrens liegt darin, dass die Umwohner der Giesserei nicht mehr durch die blendende Flamme und den Funkenregen der Oefen belästigt werden, da ein wenig aus der Esse oder aus der Ofengicht entweichender Dampf das einzige aussen wahrnehmbare Anzeichen war, dass der Ofen in Betrieb stand.

Bei der ausserordentlichen Einfachheit dieser Einrichtung ist es zu verwundern, dass dieselbe nicht schon längst gemacht wurde, namentlich wenn man in Betracht zieht, dass schon seit langer Zeit bei den Locomotiven zur Beförderung der Verbrennung ein Dampfstrom in die Feuerbüchse geleitet und dadurch der Dampfdruck von 30 Pfd. binnen 20 Minuten auf 120 Pfd. gesteigert wird. Ein fernerer nicht zu unterschätzender Vortheil dieser Einrichtung ist der, dass nunmehr Kupolöfen auch unter solchen Verhältnissen angelegt werden können, wo sich Dampfmaschinen nicht gut aufstellen lassen, so auf Kriegsschiffen, Citadellen zum Munitionsguss etc. Auch unter mancherlei anderen Umständen für Giessereien auf grösseren Werken, welche häu-

figer in die Lage kommen, in Folge von Brüchen plötzlich mitten in der Nacht arbeiten müssen, dürfte diese Erfindung insofern von grossem Werthe sein, als die Oefen sehr rasch ohne jede Maschinenkraft in Betrieb gesetzt werden können. Demnächst wird eine weitere Verbesserung dieser im wahren Wortsinn mit Dampf betriebenen Oefen eingeführt werden. Ueber der Gicht wird nämlich ein Dampfkessel angebracht, welcher den Oefen den nöthigen Dampf zuführt, wodurch die ohnehin schon nicht bedeutenden Betriebskosten noch mehr reducirt werden würden. Bereits haben mehrere der grössten Eisenwerke zu Manchester diese Erfindung an ihren bisherigen Kupolöfen angebracht. Ob nun aber, wie in unserer Quelle ausgesprochen, diese Schmelzmethode auch zur Darstellung von Roheisen aus den Erzen allgemein angewendet und der bisherige Hohofen- und Blauofenbetrieb durch dieselbe binnen wenigen Jahren ganz in den Hintergrund gedrängt sein wird, das mag einstweilen dahin gestellt bleiben.

E. F. Dürre[1]) (in Gleiwitz) giebt unter dem Titel „Aphorismen über Giessereibetrieb" eine vollständige Beschreibung der Eisengiesserei, die von hohem technologischen Interesse ist. Es wäre wunschenswerth, wenn die umfangreiche Abhandlung als Broschüre erschiene und dadurch weiteren Kreisen zugänglich würde.

V. Statistica über Roheisenproduktion.

Roheisenproduktion. Nach O. Hausner[2]) beträgt die Roheisenproduktion in Europa 157,373,000 Ctr. (im Werthe von 966 Millionen Frcs.), davon kommen auf

Grossbritannien	91,630,000 Ctr.
Frankreich	23,560,000 „
Preussen	10,521,000 „
Belgien	8,790,000 „
Oesterreich	7,134,000 „
Russland	4,950,000 „
Schweden und Norwegen	4,150,000 „
Italien	1,600,000 „
Spanien	824,000 „
Deutschland (ohne Preussen)	3,141,000 „
etc. etc.	

Nach einer anderen von mir ausgeführten statistischen Arbeit beträgt die dermalige jährliche Eisenproduktion etwa 178,500,000 Zollcentner, davon kommen auf

1) E. F. Dürre, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 2, 24, 33, 61, 81, 127, 165, 232, 325, 333, 346, 361, 418; 1866 p. 7.
2) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa, 1865, Bd. II p. 228.

England, Wales und Schottland	90,000,000 Zollcentner.
Frankreich	24,500,000 "
Nordamerika	20,200,000 "
Preussen	10,300,000 "
Belgien	7,250,000 "
Oesterreich	6,750,000 "
Russland	6,000,000 "
Schweden	4,500,000 "
Uebriges Deutschland (darunter Bayern mit 900,000 Ctr.)	4,250,000 "
Australien	2,000,000 "
Italien	0,750,000 "
Spanien	1,200,000 "
Norwegen	0,500,000 "
Dänemark	0.300,000 "
	178,500,000 Zollcentner.

B. Stabeisenerzeugung.

Die von A. Gurlt[1]) vorgeschlagene Methode der directen Eisendarstellung[2]) ist in Spanien zu Santa Anna de Bolueta in Anwendung gekommen. Es wurden Brauneisensteine mit 65 Proc. Eisen mittelst Kohlenoxydgas reducirt. Auf 100 Th. fertiges Eisen kommen 174 Th. Kohlen, während ein gut geführter Hohofen- und Frischprocess 295 Th. Kohlen consumirte. Der Ersparniss an Brennstoff stand aber eine Erzverschwendung gegenüber, weshalb das neue Verfahren nur für Gebirgsgegenden empfehlenswerth sei, welche gute Erze aber keine Steinkohlen besitzen.

H. Schwarz[3]) empfiehlt zur Darstellung reinen Eisens, wie es zu Elektromagneten sich eignet, das Puddeln von Spiegeleisen mit Bleioxyd, wie es von R. Richter[4]) vorgeschlagen wurde. Crawshay[5]) puddelt mit Zusatz von Eisenvitriol und Bleioxyd; letzteres erhöhe die Flüssigkeit der Schlacken, ersteres zerlege sich unter Verflüchtigung von Schwefelsäure in Sauerstoff und Eisenoxydul, durch welches Schwefel und Phosphor oxydirt und der Kohlenstoff des Roheisens verbrannt werde.

1) Jahresbericht 1856 p. 7; 1864 p. 68.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure IX p. 174.
3) H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 16; Dingl. Journ. CLXXVII p. 326.
4) Jahresbericht 1862 p. 40.
5) Crawshay, Revue universelle, 9 année, 2 livraison p. 342; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 307.

List[1]) suchte das Verhalten des Siliciums[2]) beim Frischen des Roheisens zu ermitteln. Nach den neuerdings mehrfach veröffentlichten chemischen Untersuchungen wird beim Frischen das Silicium, insofern dasselbe im Roheisen 3 Proc. nicht übersteigt, schon zu Anfang des Processes beim Einschmelzen des Roheisens fast vollständig ausgeschieden, so wie dies auch beim Feinen des Roheisens der Fall ist. Während der ganzen ersten Periode des Frischens, des Einschmelzens, kann eine chemische Einwirkung nur auf die Oberfläche der Roheisenmasse, welche aus der flüssigen Schlacke herausragt, stattfinden und zwar oxydiren sich zunächst die Stoffe, welche bei der betreffenden Temperatur zum Sauerstoff die grösste Verwandtschaft haben. Von allen im Roheisen vorhandenen Substanzen (Eisen, Mangan, Kohlenstoff, Silicium etc.) zeigt nun Silicium das grösste Vereinigungsstreben zum Sauerstoff, übertrifft jedenfalls das zum Kohlenstoff, denn beim Glühen mit kohlensauren Alkalien reducirt Silicium unter Abscheidung von Kohle und Bildung von kieselsaurem Alkali die Kohlensäure. Durch prädisponirende Verwandtschaft des beim Einschmelzen des Roheisens im Puddelofen gleichzeitig entstehenden Eisenoxyduls wird die Oxydation des Siliciums befördert, indem sich kieselsaures Eisenoxydul bildet. Gleichzeitig verwandelt sich der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff und verdrängt also das Silicium wieder aus der Verbindung, welche es im Hohofen einging, als es den chemisch gebundenen Kohlenstoff in der hohen Temperatur der Schmelzzone als Graphit daraus abschied. Das so im statu nascendi frei werdende Silicium ist zur Aufnahme von Sauerstoff besonders empfänglich. Da wahrscheinlich das Mangan im Roheisen als Siliciummangan vorhanden, so scheidet sich mit dem Silicium gleichzeitig das Mangan aus, was durch Analysen bestätigt ist. Dieses Verhalten erklärt die Vorzüglichkeit eines manganhaltigen Roheisens zur Stahlbereitung, indem dasselbe nicht nur eine leichtflüssige, sondern auch eine an Kieselsäure reiche, also wenig garende Schlacke erzeugt. Es bedingt jedoch ein Mangangehalt die leichte Abscheidbarkeit des Siliciums nicht, da sie auch bei fast manganfreiem Roheisen, Analysen zufolge, stattfindet; auch wird das Silicium nicht um so vollständiger ausgeschieden, je grösser der Mangangehalt ist.

Sonach bilden sich beim Einschmelzen des Roheisens kieselsaures Eisen- und Manganoxydul, fliessen von den Roheisenstücken in die Schlacke hinab und die entblösten Eisentheile erleiden so lange die-

---

1) List, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure IX p. 380; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 322; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1654.

2) Vergl. Phipson und M. Buchner, dieser Jahresbericht p. 28 und 29.

selbe Veränderung, als noch Roheisen aus der Schlacke hervorragt. Dieselbe Veränderung, wie das hervorragende Eisen, erleiden auch die in die Schlacke eintauchenden Theile, indem der Sauerstoff der Schlacken zur Wirkung kommt. Dadurch nun, dass Silicium, Mangan und Eisen aus dem Roheisen in die Schlacke übergehen, aber Kohlenstoff nicht oxydirt wird, reichert sich letzterer im Roheisen an. Auch wird die Schlacke während des Einschmelzens nicht basischer, wie vom Verf. [1]) bereits und Drassdo [2]) nachgewiesen ist, und wie nachstehende neue Analysenreihe des Verf. zeigt:

	1.	2.	3.	4.	5.
Eisenoxyd	13,47	7,78	6,03	9,00	9,37
Eisenoxydul	52,21	57,18	59,85	59,28	57,57
Manganoxydul	8,95	12,61	12,10	11,54	11,06
Manganoxyd	1,32	—	—	—	2,04
Phosphorsäure	3,73	—	—	—	3,48
Kieselsäure	17,62	17,77	16,90	17,69	16,40
Eisen im Ganzen	50,04	49,91	50,77	52,41	51,33

1) Probe genommen vor dem Einsetzen des Roheisens, 2) nach dem Einschmelzen, 3) während des stärksten Aufkochens, 4) beim Beginn des Luppenmachens, 5) nachdem der Ofen einige Zeit leer gestanden hatte.

Der Grund davon, dass die Schlacke während des Einschmelzens nicht basischer wird, liegt darin, dass wegen der grösseren Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Silicium in reichlicherer Menge Kieselsäure entsteht, als oxydirtes Eisen.

Der Siliciumgehalt kann im Roheisen bis zu 3 Proc. betragen, ohne beim Verfrischen desselben unter sonst normalen Verhältnissen störend zu wirken. Es möchte sich jedoch durch analytische Beweise nicht begründen lassen, dass, wie Lohage [3]) behauptet, ein mässiger Siliciumgehalt (2 Proc.) für das Gelingen der Puddelarbeit nothwendig ist, dagegen kann als erwiesen betrachtet werden, dass ein mehr als 3 Proc. Silicium enthaltendes Roheisen ein minder gutes Stabeisen liefert, wobei jedoch noch unentschieden bleibt, ob daran der zu hohe Siliciumgehalt oder der gewöhnlich gleichzeitig geringe Gehalt an Kohlenstoff Schuld ist.

Mechanisches Puddeln. [4]) Gurlt [5]) beschreibt einen selbstthätigen Puddelofen zu Dowlais [6]) in Südwales, welcher

---

1) Jahresbericht 1859 p. 39; 1860 p. 42.
2) Jahresbericht 1863 p. 71.
3) Jahresbericht 1860 p. 51.
4) Jahresbericht 1864 p. 71.
5) Gurlt, Berggeist 1865 Nr. 44; Dingl. Journ. CLXXVII p. 142; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 288.
6) Nach dem *Practical Mechanic's Journal* 1865 March p. 211 (Dingl.

die Arbeit des Puddlers — nicht wie die sonst angewandten maschinellen Vorrichtungen der Art, welche die Arbeit des Puddlers nur erleichtern — gänzlich entbehrlich macht. Windofen und Fuchs nebst Esse sind bei diesem Ofen wie an gewöhnlichen Puddelöfen stabil, Herd- und Puddelraum sind beweglich. Der eiförmig gestaltete Puddelraum ist aus 2 Stücken aus starkem Kesselblech construirt, welche mit ihren Flantschen in der Mitte aneinander geschraubt, das Ei bilden, dessen lange Axe sich in horizontaler Lage befindet, während beide Enden abgestumpft sind. Auf jedes Ende ist ein kurzer ringförmiger Hals aufgesetzt, mit welchem der eiförmige Raum auf 2 vertikalen Friktionsrädern an jedem Ende ruht und auf welchen er mit Leichtigkeit, wie eine Trommel, um seine horizontale Axe gedreht werden kann, zu welchem Zwecke der dem Fuchse zugewendete Hals ein Getrieberad trägt. Das Ei hat ferner auf seiner Mitte zwei schmiedeeiserne Zapfen in rechtwinkliger Lage gegen seine Längsaxe, welche dazu dienen, dasselbe mittelst eines zu denselben passenden Bügels und eines starken Dampfkrahnes aus seiner Lage zu heben und beliebig zu versetzen. Der Fuchsschacht hat eine etwas längere Feuerbrücke als gewöhnlich und ist mit einem vertikalen Schieber versehen; die Gase fallen in dem Schacht nach unten und gelangen durch einen Canal in die Esse. Im Fuchsschacht befindet sich ein Arbeitsthor mit Späheöffnung, durch welches eine Charge von 6 Ctr. weissem Roheisen mit einer entsprechenden Menge Puddelschlacken eingetragen wird. Während des Einschmelzens steht der Ofen still, kurz vor Beendigung desselben lässt man ihn ein paar Umdrehungen machen, um bessere Mengung der Massen zu erzielen, dann versetzt man das Ei in mässige Umdrehung, wo dann alsbald die Kochperiode unter starkem Aufwallen und Blasenwerfen eintritt. Nach einiger Zeit zeigen sich glänzende Eisenkörner, welche sich alsbald zu kleinen Klumpen von Erbsen- und Nussgrösse vereinigen und sich allmälig zu Klumpen von Faustgrösse unter fortwährendem Drehen des Eies zusammenballen. Um aus sämmtlichen Klumpen einen einzigen zu bilden, arretirt man den Herd, fügt Puddelschlacken hinzu und dreht langsam um. Ist der Zweck nach einigen Umdrehungen erreicht, so hält man den Ofen still, senkt den Bügel eines Krahnes in die Zapfen des Eies ein und hebt dieses auf einen Ständer, worauf man dasselbe mittelst eines Vorgeleges mit der Fuchsseite so weit neigt, dass die Schlacke ausfliesst und das Ei endlich zurückkippt, bis es fast senkrecht, mit der Feuerbrückenseite nach unten, steht und die Luppe auf einen untergeschobenen eisernen Wagen fällt, welche in gewöhnlicher Weise gezängt und weiter

---

Journ. CLXXVI p. 403; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1015) ist seit Kurzem in Dowlais der rotirende Puddler von Warren und Walker eingeführt.

behandelt wird. Im Vergleich zu einem gewöhnlichen Puddelofen streicht weniger freier atmosphärischer Sauerstoff über den Herd des selbstthätigen Ofens, weshalb sich derselbe ganz besonders zum Stahlpuddeln eignet, dagegen macht die Ausfütterung des Eies grössere Schwierigkeiten. Ein Graphitfutter (Graphit und feuerfester Thon) scheint sich am besten zu halten. Jeder Ofen macht 6—7 Chargen à 6 Ctr. in 12 Stunden, man hofft jedoch auf 9—10 Chargen. Die Resultate sind völlig zufriedenstellend. — Auch Eastwood's mechanischer Puddler [1]) ist beschrieben worden.

Schafhäutl [2]) nimmt die Gelegenheit wahr, darauf aufmerksam zu machen, dass er bereits im Jahre 1836 in Staffordshire eine Puddelmaschine gebaut und auch mit ihr mit Erfolg gepuddelt habe. Eine kurze Beschreibung der in England patentirten Maschine ist im Dingler'schen Journal [3]) enthalten. Um die Struktur der Maschine besser übersehen zu können, welche die Puddelarbeit zu verrichten hat, betrachtet der Verf. die Arbeiten des Puddelns in neuer und geistreicher Weise. Nach dem Verf. können die Arbeiten des Puddelns füglich in 3 Abtheilungen gebracht werden. Der *erste Theil der Arbeit* besteht nur im Zerdrücken des erweichten Roheisens und dann in einem genauen und ununterbrochenen Mengen des so fein als möglich zertheilten Roheisens mit der flüssigen Herdschlacke. Die Arbeitskrücke hat deshalb zur Lösung dieser Aufgabe nichts weiter zu thun, als ununterbrochen zu rühren, indem sie sich successive nicht nur über alle Theile der Herdsohle von der Rechten zur Linken und umgekehrt zurückbewegt, sondern auch zu gleicher Zeit vorwärts und rückwärts und umgekehrt hin- und herbewegt. Bei dem Schlackenfrischprocesse, wie ihn der Verf. ausführte, begann die in dieser Weise gerührte Masse schon 3 Minuten nach ihrer völligen Zertheilung ins Kochen zu gerathen, welches immer lebhafter wurde, so dass die Masse sich in lebhaft kochenden Schaum verwandelte und nach 5 Minuten nicht selten zur Arbeitsöffnung herauslief. Dieses Kochen wird bekanntlich durch die Oxydation des Kohlenstoffes im Roheisen bewirkt und es entzündet sich natürlich das aus der kochenden Masse entweichende Kohlenoxydgas, so dass die kochende Masse über und über mit bläulich aufschiessenden Flammen bedeckt erscheint. Das Roheisen ist in diesem Zustande so fein in der Schlacke zertheilt und in der Art in ihr suspendirt, dass die Krücke nichts mehr von der Gegenwart einer zusammenhängenden Masse fühlt und sich ohne Widerstand leicht wie durch blossen Schaum

---

1) Revue universelle 1864 8 année p. 576; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 201.

2) Schafhäutl, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 293 u. 303.

3) Dingl. Journ. LXI p. 233; LXXII p. 400.

bewegt. Allmälig lässt das Aufwallen und lebhafte Kochen nach, die Schlacke sinkt nach und nach im Herde zusammen, die Arbeitskrücke fühlt nun wieder das Erscheinen einer festen Masse auf dem Grunde des Herdes und arbeitet nun nach Verlauf von 11 Minuten krümliches Eisen aus der nur wenig mehr flammenden und kochenden Schlacke empor. Nach Verlauf von weitern 2 Minuten ist das Eisen vollkommen in eine krümliche Masse verwandelt, welche die Herdsohle bedeckt.

Diese krümliche Masse wird nun immer zäher und setzt der Rührkrücke mit jeder Minute mehr Widerstand entgegen, indem sich die früher vereinzelten Körner immer mehr und mehr zu grösseren Massen oder Klumpen vereinigen, welche sich durch die Rührkrücke nicht mehr zertheilen lassen, ein Beweis, dass bereits der grösste Theil des Kohlenstoffes und Siliciums verbrannt ist. Das Eisen, nun halbgar, wird nur mehr durch eine dünne Hülle von Schlacke geschützt und muss nun vollends unter dem beinahe directen Einfluss der atmosphärischen Luft hammergar werden. Dies wird bewirkt, indem man das halbgare Eisen im Ofen herumschiebt, dasselbe von der Feuerbrücke zur Fuchsbrücke und dann wieder von der Fuchsbrücke zur Feuerbrücke hinaufarbeitet. Die rührende Bewegung der Brechstange muss nun in eine andere, zusammenscharrende und wieder zertheilende umgewandelt werden, indem sie sich nicht mehr regelmässig vorwärts und rückwärts, sondern nur mehr arbeitend in einer Richtung über die Herdsohle bewegt. Die Krücke muss zu diesem Zwecke natürlich während ihres Vorwärtsschreitens so gehoben werden, dass sie während dieser Bewegung die Masse des Eisens nicht berührt und erst am entgegengesetzten oder gegenüberliegenden Theil des Ofens angekommen, darf sie wieder auf die Sohle des Ofens niedersinken. Sie arbeitet dann im Rückwärtsgehen das Eisen nach der Rühröffnung herüber und zusammen. Eine entgegengesetzte Bewegung macht, dass die Krücke das Eisen von dieser Rühröffnung wieder hinweg nach der gegenüberliegenden Wand des Ofens arbeitet. Bei des Verf.'s Maschine wird diese zeitweise Hebung der Krücke durch einen Fusstritt bewirkt, man kann jedoch dieselbe Arbeit durch die Maschine selbst ausführen lassen. Diese Arbeit des Aufbrechens erfordert gewöhnlich 19 Minuten Zeit.

Nach Verfluss dieser Zeit, in welcher das Eisens nahe hammergar geworden ist, beginnt die *dritte Arbeit*, die des Aufballens. Es ist hier die gefrischte Eisenmasse in eine bestimmte, gleiche Anzahl von Stücken zu zertheilen, diese Stücke durch Umherrollen im Ofen abzurunden und zugleich durch das Rührinstrument so viel als möglich zu verdichten. Die Maschine verrichtet diese ihre *dritte* Arbeit, indem sie mit der starken, vertikalen Stirne der Rührkrücke zwischen dieser Stirne und dem Herdborde, der an den beiden Brücken am weitesten von der Stirne der Arbeitskrücke entfernt ist, das klumpige, zähe Eisen

bei jedem Hingange der Puddelbrücke zusammenquetscht. Bei dieser letzten Arbeit ist nun die eigentliche, intelligente Mitwirkung des Arbeiters nöthig. Er hat allerdings die Bewegung des Rührwerkzeuges auch hier ganz in seiner Gewalt; er kann die Bewegung des Instrumentes auf jede beliebige Stelle fixiren, allein da das Werkzeug wegen seiner Bewegungsrichtung in einer geraden Linie statt der Ballen nur cylindrische Stücke herzustellen im Stande ist, so muss der Arbeiter mit seiner Krücke die durch die Maschine verdichteten Stücke von Zeit zu Zeit wenden, um aus dem Cylinder eine sphäroidische Figur bilden zu lassen. Zu dieser Operation sind gewöhnlich 18 Minuten nöthig.

Die neue Maschine wirkte sogleich nach ihrer Zusammenstellung ganz befriedigend; allein es trat ein Umstand ein, der sich auf keine Weise umgehen liess. Es konnte natürlich nicht der Gedanke kommen, zu jedem der vielen Puddlingsöfen in einer Frischhütte eine eigene Maschine hinzustellen. Der Puddelofen musste deshalb in einer solchen Grösse erbaut werden, dass er für viele oder auch für alle die Arbeit verrichtet. Deshalb baute der Verf. den ersten Ofen von der doppelten Grösse eines gewöhnlichen Kochfrischofens, so dass der eigentliche Kochfrischherd bei einer Länge von 12 Fuss eine grösste Tiefe von $8^1/_2$ Fuss erhielt, der ganze Ofen also $25^1/_2$ Fuss lang wurde. In dieser Grösse konnte er also 16 Ctr. Roheisen verarbeiten, that also für 4 gewöhnliche Puddelöfen Dienste. Die 4 bis 5 Balls, in welche durch das Aufballen die gefrischte Eisenmasse vertheilt wird, würden deshalb hier über $1^1/_2$ Mal so gross im Durchmesser geworden sein, als die gewöhnlichen Balls. Allein der Stirn- oder Aufwerfhammer, welcher in dem Eisenwerke als Zänghammer diente, konnte nur Ballen von der gewöhnlichen Grösse, also höchstens von 1 Fuss Durchmesser fassen. Der Dampfhammer war damals noch nicht erfunden und ebenso waren die Quetscher sehr selten, dazu kommt noch, dass der Raum für einen grössern Quetscher nicht mehr ausreichte. Man musste also statt 4 über $1^1/_2$ Fuss im Durchmesser haltender Balls wenigstens 16 Balls von gewöhnlicher Grösse machen und bis diese Balls gezängt waren, verflossen wenigstens 40 Minuten. Es wollte aber durchaus nicht gelingen, die Balls im Ofen in der nöthigen Schweisshitze und zugleich länger als eine Viertelstunde vor fortschreitender Oxydation zu schützen. Es entstand deshalb, bis der letzte Ball unter dem Zänghammer war, ein sehr bedeutender Abbrand, dazu kam noch die Unwilligkeit der Arbeiter, sich diesem neuen Processe zu fügen.

„Wer aus Erfahrung weiss, sagt der Verf., wie unendlich schwierig es ist, Arbeiter, die sich in einen gewissen Arbeitsgang hineingelebt und hineingearbeitet haben, zu vermögen, für die Dauer auch nur eine kleine Schwenkung von ihrem angelebten breitgetretenen Pfade zu machen, der wird sich leicht einen Begriff machen, welch' ungeheure

Schwierigkeiten sich von Seite der Arbeiter der Anwendung eines Frischprocesses entgegenstellte, der einen grossen Theil der Arbeiter überflüssig zu machen versprach, einen anderen Theil dagegen nöthigte, sich in eine ganz neue Arbeit hineinzulernen und mit einer Maschine zu arbeiten, der sie Anfangs in der That nicht ohne Furcht zu nahen vermochten. Da die Engländer noch überdies sich zur Benützung von Patenten, wenn sie sich nicht durch die äusserste Noth dazu gedrungen fühlen, nur schwer verstehen, so stand man von dem weitern Gebrauch dieser Maschine wieder ab."

Des Verf.'s Ofen lieferte, von einer zweipferdigen Dampfmaschine bedient, unter Beihilfe eines Puddlers und seines Gehilfen in derselben Zeit gerade viermal so viel gefrischtes Eisen, als ein gewöhnlicher Ofen und die einzige Schwierigkeit, welche sich seinem Gebrauche bei den ersten Versuchen entgegensetzte, war der grosse Abbrand, welcher durch das langsamere Arbeiten des gewöhnlichen Aufwerfhammers entstand; ein Uebelstand, der sich natürlich ohne grosse Mühe, obwohl nicht ohne grössere Kosten hätte beseitigen lassen. —

Schneider u. Comp.[1]) ermittelten ein neues Verfahren zum Eisen- und Stahlpuddeln. Sowol durch die Theorie als durch die Erfahrung ist es festgestellt, dass die Erhöhung der Ofentemperatur während gewisser Perioden des Puddelungsprocesses zur Verbesserung des Eisens viel beiträgt. Andererseits ist es nach den Verf. ebenfalls als gewiss zu betrachten, dass man die Entkohlung vollständig in den Händen haben würde, wenn man den oxydirenden Luftstrom während des Puddelns nach Gutdünken mässigen oder absperren konnte. Das von den Verfassern angegebene Verfahren soll diesen beiden Anforderungen genügen. Es besteht in Folgendem: Unter den Rost des Puddelofens wird ein Strom gepressten Windes geführt. Die Ofenwände werden durch einen Strom gepressten Windes und die Herdsohle durch circulirendes Wasser oder gleichfalls durch einen Strom gepresster Luft abgekühlt. Die Puddelarbeit selbst ist den zu erzeugenden Produkten entsprechend verschieden und ermöglicht es mit Hilfe der eben angegebenen Mittel, im Puddelofen Produkte von den verschiedensten Kohlungsgraden, vom kohlenstoffärmsten Stabeisen bis zum Stahl, und zwar mit Steinkohle und Roheisen von jeder Qualität darzustellen. Die Abkühlung der Ofenwände ist nicht neu, wol aber die Abkühlung der Herdsohle. Mittels des gepressten Windes lässt sich eine Steigerung der Ofentemperatur willkürlich bewirken und auch der Entkohlungsprocess reguliren. Man braucht zu diesem Zwecke nur die Klappe der Esse mehr oder weniger zu schliessen.

1) Génie industriel 1865 Juillet p. 36; Dingl. Journ. CLXXVII p. 306; Chem. Centralbl. 1865 p. 959; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1267.

Wenn auf dem Herde stets Kohlen genug aufgeschichtet sind, so tritt eine sehr kohlenstoffreiche Luft von etwas über atmosphärischer Pressung in den Ofen, und die oxydirende Luft kann nur durch die Arbeitsthür eindringen. Man ist hiernach im Stande, die Entkohlung genau zu dem für geeignet erachteten Zeitpunkte zu unterbrechen, folglich sowol Stahl als auch das kohlenstoffärmste Stabeisen zu erzeugen. Die ganze Arbeitsperiode, zwischen dem Aufsetzen des Roheisens und dem Momente, in welchem der mechanisch beigemengte Kohlenstoff verbrannt ist, weicht von der gewöhnlichen Puddelarbeit nicht ab. Sobald aber der chemisch gebundene Kohlenstoff zu entweichen und das Eisen eine körnige Textur anzunehmen beginnt, tritt die Arbeit in eine neue Phase und man hat sie nach der Natur des zu erzeugenden Produktes anders zu leiten. Um Stahl darzustellen, verstärkt man den unter den Rost geführten gepressten Wind in dem Augenblicke, wo das Metall körnig zu werden anfängt, schliesst die Ofenklappe und hält den Rost gehörig mit Kohle bedeckt. Hierauf wird das Eisen mittels des durch das Schauloch eingebrachten Gezähes gerührt, damit der noch vorhandene Kohlenstoff durch Molekularwirkung gehörig vertheilt und dadurch ein homogenes Produkt gewonnen wird. Um Produkte zu erzeugen, die zwischen Stahl und Schmiedeeisen stehen, hat man die Oxydirung durch Schliessung der Klappe und Verstärkung des Luftstromes in dem entsprechenden Zeitpunkte zu schliessen, welcher von dem Grade der beabsichtigten Entkohlung abhängt.

Williams u. Bedson[1]) construirten einen Puddelofen, bei welchem der kreisrunde Herd des Ofens auf einer vertikalen Axe eine rotirende Bewegung erhält, während das Puddelwerkzeug fest stehen bleibt. Der eiserne Herd hat doppelten Boden und doppelte Wandung, zwischen denen Wasser circulirt.

Taylor, Molineux u. Harrison[2]) liessen sich (für England) eine Verbesserung des Puddelofens patentiren, in einer Einrichtung zur Abkühlung der Wandungen der Puddelöfen durch Ströme kalter Luft, welche um den ganzen Ofen circuliren, bestehend.

E. Lorenz[3]) beschreibt den Puddelbetrieb mit Torfgas[4]) zu Mandelholz (Oberharz). Es sei auf diese Abhandlung verwiesen.

---

1) Revue universelle 8 année p. 577; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 188.

2) Taylor, Molineux und Harrison, London Journ. of arts 1865 Jan. p. 11; Dingl. Journ. CLXXVI p. 216.

3) E. Lorenz, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 312, 327 u. 353.

4) Vergl. B. Kerl, Handbuch der metall. Hüttenkunde, 2. Aufl. III p. 492 und 543.

E. Liebermeister[1]) (in Barmen) hat im Anschluss an seine Arbeit über das Roheisen (p. 37) auch eine Abhandlung über die Darstellung von Stabeisen (und Stahl) veröffentlicht, die wir im gedrängten Auszuge mittheilen. So wie es bis jetzt noch nicht gelungen ist, aus Eisenerzen, welche Schwefel, Phosphor, Arsen etc. enthalten, ein gutes Roheisen darzustellen, ebensowenig ist man im Stande aus Roheisen, welches derartige schädliche Beimengungen enthält, ein gutes Stabeisen oder brauchbaren Stahl herzustellen. Es kommt bei der Darstellung des Stabeisens und namentlich des Stahls darauf an, dass das angewandte Rohmaterial möglichst frei von fremdartigen Beimengungen ist. Früher wurde die Darstellung des Stabeisens direct aus den Erzen bewerkstelligt, durch die sogenannte Rennarbeit. Dieses alte Verfahren, welches nur eine unvollkommene Ausnutzung der Erze gestattet, ist verlassen und wird nur sehr selten angewandt. Meistens geschieht die Darstellung des Stabeisens, wie erwähnt, aus dem Roheisen durch Oxydation einer bestimmten Quantität Kohlenstoff. Man nennt diese Operation das Frischen und unterscheidet Herdfrischen und Flammenofenfrischen. Das Herdfrischen besteht darin, dass man das Roheisen auf einem Herde einschmilzt. Es werden dabei Holzkohlen als Brennmaterial angewandt und das erforderliche Windquantum durch ein Gebläse zugeführt. Weit wichtiger und ausgedehnter ist das Flammofenfrischen, das Puddeln. Auf diese Art der Stabeisen- und Stahlbereitung wollen wir deshalb unser Augenmerk richten. Der Theorie nach scheint das Puddeln des Roheisens ein ganz einfacher Process zu sein, doch gestaltet sich dasselbe in der Praxis bedeutend complicirter. Die Theorie des Puddelprocesses ist kurz folgende: das Roheisen, welches auf dem Herde eines Flammofens unter Zusatz von Puddelschlacken, Schweissofenschlacken und Hammerschlag eingeschmolzen wird, nimmt an der Oberfläche, wo es mit der Feuerluft in Berührung kommt, Sauerstoff auf und wird zu Eisenoxydul. Durch das Umrühren wird das oxydirte Eisen mit dem kohlenstoffreichen Eisen in Berührung gebracht, der Sauerstoff vereinigt sich mit dem Kohlenstoff, bildet Kohlenoxyd und das Eisen wird immer kohlenstoffärmer. Je mehr das Eisen entkohlt wird, desto strengflüssiger wird dasselbe, bis es bei der im Ofen herrschenden Hitze, der Schweissglühhitze, schweissbar wird, zu Luppen geformt werden kann und unter Dampfhämmern und Walzen weiter verarbeitet wird. Bei der Entziehung des Kohlenstoffs wirken aber auch die Schlacken mit und namentlich ist die Wirkung der Schlacken in der Periode, wo das Eisen vollständig flüssig und auf der Oberfläche ganz

1) E. Liebermeister, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 171 u. 173.

von Schlacke umgeben ist, die bedeutendere. Die Eisenoxydulschlacken verwandeln sich in Eisenoxydsalze, welche, wenn sie mit dem flüssigen Eisen in Berührung sind, demselben Kohlenstoff entziehen und wieder in Eisenoxydulverbindungen übergehen. Durch das fortwährende Umkrücken wird dieser Entkohlungsprocess befördert. Dieser Process wiederholt sich so lange, bis das Eisen die gewünschte Entkohlung erlangt, strengflüssig wird und sich von der flüssigen Schlacke scheidet. Es findet also beim Puddeln eine directe Einwirkung der Luft auf das Roheisen statt, aber es wird auch die Entkohlung durch Hammerschlag und indirect durch die Schlacken erreicht. Während das Eisen in Fluss ist, adhärirt die Schlacke so stark an dem Eisen, dass directe Einwirkung der Luft auf dasselbe nicht gut stattfinden kann. Durch Zusatz von Substanzen, welche in der Hitze Sauerstoff abgeben, schreitet der Process rascher vorwärts. Durch das bekannte Schafhäutl'sche Pulver, welches aus Braunstein, Kochsalz und Thon besteht, wird der Puddelprocess befördert und es soll ausserdem die Wirkung desselben auf Arsen, Schwefel und Phosphor enthaltendes Eisen sehr günstig sein. Der Schwefel, Phosphor und das Arsen sollen als Chlorverbindungen in den gasförmigen Zustand versetzt werden.

Ueber die Theorie des Puddelprocesses sind zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden, und sehr zahlreich sind die Vorschläge, welche in Betreff der Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl gemacht worden sind. In einem früheren Artikel über Gussstahlfabrikation [1]) hat der Verf. mehrere Methoden angeführt, welche zur Verbesserung in der Eisen- und Stahlfabrikation in Vorschlag gebracht worden sind und will nur noch auf einige, welche für die Praxis vielleicht von Vortheil sein könnten, in Folgendem aufmerksam machen. Grundmann [2]) theilt seine Ansichten über die Vorgänge im Puddelofen mit. Nach demselben ist der Puddlingsprocess nach seinem gegenwärtigen Stande durchaus unfähig, die basische Schlacke, welche sich beim Puddelprocess aus der in dem Roheisen vorkommenden Hohofenschlacke bilden soll, zu entfernen. Ueber das Stahlpuddeln, wie es zu Lohe bei Siegen ausgeführt wird, hat Düber [3]) eine Abhandlung veröffentlicht. Calvert und Johnson [4]) haben verschiedene Proben aus dem Puddelofen während des Processes der Umwandlung des Roheisens in Stabeisen der chemischen Analyse unterworfen. Das Resultat dieser Untersuchung war, dass der Kohlenstoff erst nach beendigtem Einschmelzen aus dem Eisen austritt, während das Silicium

---

1) Jahresbericht 1861 p. 57.
2) Jahresbericht 1855 p. 12.
3) Jahresbericht 1855 p. 15.
4) Jahresbericht 1857 p. 11.

während dieser ersten Periode fast vollständig ausgeschieden wird. Die Untersuchungen von Lan[1]) bestätigen diese Beobachtungen. Lan's Ansicht geht dahin, dass das Frischen nur durch die Einwirkung der Schlacke bewirkt wird. Janoyer[2]) und Gruner[3]) halten ebenfalls die Schlacke für den wichtigsten Factor beim Frischprocess. Zobel[4]) hat ausführliche Beiträge zur Theorie des Puddelprocesses geliefert. Auch List[5]) hat seine Untersuchungen über den Puddelprocess mitgetheilt. Cailletet[6]) machte die Beobachtung, dass, als er einen Puddelofen mit Roheisen beschicken liess, ohne Schlacken zuzusetzen, ein Theil des Roheisens im Herde verbrannte und erst nach der Bildung dieses Oxydes eine Entkohlung stattfand. Auch Cailletet schliesst aus seinen Versuchen, dass die Entkohlung stets unter dem Einfluss der an Eisenoxyd reichen Schlacke stattfindet, sei es, dass man dieselbe direct zusetzt, oder dass sich ein Theil des Roheisens vorher oxydirt, indem er die Gase des Feuerherdes absorbirt. Schilling[7]) hat ebenfalls Untersuchungen über den Puddelprocess angestellt. Drassdo[8]) hat durch Analysiren der von Zeit zu Zeit aus dem Ofen genommenen Schlacke und des Eisens den chemischen Verlauf des Puddelprocesses festzustellen gesucht.

Bei der Ueberführung des Roheisens in Stabeisen und Stahl (Puddelstahl) nach der jetzt allgemein gebräuchlichen Methode kommen mancherlei Momente in Betracht, welche für die Praxis von Wichtigkeit sind. So darf z. B. der Process der Entkohlung nicht zu rasch vor sich gehen, damit zum Luppenmachen hinreichende Zeit bleibt, und dürfen die früher erwähnten Zuschläge erst dann gegeben werden, nachdem das Eisen ganz dünnflüssig geworden ist und bereits eine hohe Temperatur im Ofen herrscht. Es werden nämlich sonst leicht sogenannte Sauen gebildet, da der Schmelzpunkt des Eisens desto höher ist, je weniger Kohlenstoff es enthält. Auch der Siliciumgehalt des Roheisens ist beim Puddelprocess von Bedeutung, denn die Erfahrung hat gezeigt, dass bei zu geringem Siliciumgehalt ein bedeutender Abbrand entsteht. Das Eisen wird nämlich zu früh teigartig und erst bei hoher Hitze schweissbar. Dadurch wird ein sehr mühsames Arbeiten erforderlich und die Verluste sind bedeutend. Es ist also durchaus nicht gleichgültig, mit welcher Beschickung das zum

---

1) Jahresbericht 1860 p. 52.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1860 p. 149.
3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1860 p. 233.
4) Jahresbericht 1859 p. 41.
5) Jahresbericht 1860 p. 42.
6) Jahresbericht 1862 p. 42.
7) Jahresbericht 1863 p. 61.
8) Jahresbericht 1863 p. 71.

Puddeln bestimmte Roheisen erblasen wird. Ausser den Bedingungen, welche die Qualität des Rohmaterials betreffen, ist bei der Darstellung von Stabeisen und Stahl im Puddelofen Mancherlei von unverkennbarem Einfluss auf die Güte des Produktes. So haben manche Puddelwerke mit „zu kalt gehenden Oefen“ zu kämpfen. Es ist nämlich häufig in den Oefen nicht die Hitze zu erzielen, welche zur Erlangung eines guten Produktes erforderlich ist, deshalb sind schon unzählige Abänderungen in der Construktion der Oefen, namentlich in Bezug auf die Höhe des Gewölbes, in der Höhe der Feuerbrücke und Fuchsbrücke, in den Dimensionen des Herdes und in der Grösse der Fuchsöffnung gemacht worden, so dass die Construktion der Oefen auf den verschiedenen Puddelwerken fast immer verschieden ist.

Durch die Praxis steht fest, dass im Allgemeinen, abgesehen von der Qualität des eingesetzten Roheisens und der Geschicklichkeit der Arbeiter, diejenigen Puddelöfen das beste Produkt liefern, welche „warm gehen“, in welchen man eine möglichst hohe Temperatur zu erzeugen im Stande ist. Kalt gehende Oefen sind der Entkohlung zwar nicht hinderlich, aber das Eisen wird nicht hinreichend flüssig, die Masse wird nicht homogen, stärker und schwächer entkohlte Parthien treten auf und die Schweissung geht nicht in allen Theilen vor sich, die Schlacke hat nicht den erforderlichen Grad der Dünnflüssigkeit und das Eisen enthält Schlackentheilchen, welche nicht durch den Hammer zu entfernen sind, es wird kaltbrüchig. Obgleich nun in den Puddelöfen grössere Massen Kohle zur Verbrennung gelangen und wol annähernd vollständige Verbrennungsprodukte auftreten, so erlangt doch das Eisen lange nicht die Temperatur, welche die Verbrennungsgase liefern. Die bei der Verbrennung erzeugten Gase, welche die für das Eisen nöthige Wärme liefern sollen, suchen auf dem kürzesten Wege nach dem Kamine zu gelangen, was durch den natürlichen Zug bedingt ist. Die höchste Temperatur ist also in dem oberen Theil des Ofens, am Gewölbe und am Fuchs, durch welchen die Gase zum Kamine strömen.

An das Eisen kann verhältnissmässig nur wenig Wärme abgegeben werden, da es zu wenig mit den heissen Gasen in Berührung kommt. Man hat auf verschiedene Weise versucht dem Eisen eine höhere Temperatur zu ertheilen, z. B. durch ein niedriges Gewölbe, enge Fuchsöffnung etc. Bald sah man übrigens ein, dass man damit nicht zu weit gehen durfte, da sonst der Zug im Ofen zu gering wurde, wodurch zu wenig Kohle zur Verbrennung gelangte. Diesem letzteren Uebelstande suchte man dadurch abzuhelfen, dass man gepresste Luft zuführte, wodurch indess auch nicht der gewünschte Erfolg erreicht wurde, so dass man auch diese Einrichtung wieder verliess und auf die frühere Weise arbeitete und noch arbeitet. Kurz, es hat sich ge-

zeigt, dass bei den verschiedenen Construktionen der Puddelöfen, wie sie jetzt gebräuchlich sind, durch gepresste Gebläseluft kein günstiges Resultat erzielt wird. Die Construktion muss also eine andere sein, wenn die durch die Brennmaterialien entwickelte Hitze dem Eisen zugeführt werden soll.

Auf die vielen Vorschläge der Verbesserung in Bezug auf die Construktion der Puddelöfen, wie sie sich in den technischen Zeitschriften finden, will Verf. nicht näher eingehen. Dass denselben keine zu grosse Bedeutung beizulegen ist, geht daraus hervor, dass die Hüttenwerke dieselben nicht einführen und bei dem früheren Verfahren bleiben, obgleich das Bedürfniss, ein besseres Verfahren der Stabeisen- und Stahlbereitung zu finden, schon seit langer Zeit allgemein gefühlt wird. Die jetzt gebräuchlichen Puddelöfen sind von der Grösse, dass sich 400 bis 500 Pfd. Roheisen darin verarbeiten lassen.

Wie schon erwähnt, leidet der Puddelprocess an manchen Unvollkommenheiten und es kommt sehr häufig vor, dass bei der einen Charge die Entkohlung rasch vor sich geht, während die andere Charge, die aus demselben Roheisen besteht, nicht zum Steigen gebracht werden kann, wodurch es erklärlich wird, dass oft auch bei der grössten Anstrengung des Arbeiters nur 4 Chargen auf Puddelstahl innerhalb 12 Stunden gemacht werden können. Die Entkohlung des Roheisens geht im Allgemeinen langsamer von Statten, wenn der Einsatz viel graues Roheisen enthält, während das weisse Roheisen sehr rasch entkohlt wird. Die Arbeiter helfen sich, wenn sie durch längeres Rühren den Satz nicht zum Steigen bringen können, auf folgende Weise. Die Klappe, welche nach dem Kamine führt, wird theilweise geschlossen, so dass unvollständige Verbrennungsprodukte auftreten. Dieses zeigt sich an der stark russenden Flamme. Dadurch wird eine Abkühlung im Ofen hervorgebracht und nach kurzer Zeit fängt der Satz an, zu steigen, d. h. die Entkohlung beginnt, es entwickelt sich aus der Masse Kohlenoxydgas. Diese Thatsache ist ein Beweis dafür, dass die Entkohlung nicht durch eine directe Einwirkung des Sauerstoffs der Luft allein vor sich geht, sondern dass die Schlacken bei der Entkohlung mitwirken. Bei geschlossenem Schieber kann durch die Feuerungsgase dem Eisen kein Kohlenstoff entzogen werden, da dieselben selbst so viel Kohlenstoff enthalten, dass sie denselben abgeben, was an dem starken Russen der Flammen zu sehen ist. Dennoch findet, nachdem der Schieber einige Minuten geschlossen ist, gewöhnlich ein starkes Steigen des Satzes statt. Dieses wird durch die chemische Einwirkung der Schlacken und Zuschläge bewirkt, welche Sauerstoff an den Kohlenstoff des Eisens abgeben. Es scheint, dass es eine Grenze in der Höhe der Temperatur giebt, bei der die Ent-

C. *Stahlerzeugung.*

I. *Constitution und Zusammensetzung des Stahles.*

Die im Schoosse der *Académie des sciences* erhobene Streitfrage über die Ueberführung des weichen Eisens in Stahl (Cementstahlbildung)[1]) ist auch im Jahre 1865 nicht erledigt worden. Wie bekannt, hatte Fremy die Ansicht aufgestellt, dass das Vorhandensein von Stickstoff bei der Stahlbildung unerlässlich sei. Diese Ansicht, welcher G. Werther den Namen „Stickstofftheorie" geben möchte, wurde von vielen Seiten, namentlich auch von H. Caron bekämpft und dürfte gegenwärtig als ein „überwundener Standpunkt" zu bezeichnen sein. Trotzdem erheischte die Anschauungsweise Caron's, nach welcher die Cementstahlbildung im Grossen mit Hülfe von Cyanalkalimetall vor sich geht, gleichfalls die Gegenwart von Stickstoff. Der Angelpunkt der Frage war mithin der, ob Kohlenstoff für sich allein Stahl zu bilden vermöge oder nicht, und um diesen bis jetzt noch nicht aufgehellten Punkt drehen sich in der That die Meinungen der Chemiker Margueritte und Caron. Am Schlusse des Jahres 1864 hatte das letzte Wort Margueritte, welcher auf experimentellem Wege seine Ansicht zu erhärten suchte, dass der reine Kohlenstoff und Kohlenoxydgas Stahl zu bilden vermöchten. Caron[2]) bleibt nun hierauf die Antwort nicht schuldig und sagte, dass die cementirende Wirkung der genannten Agentien (Kohlenstoff und Kohlenoxyd) in der Fabrikation des Stahles für nichts zu rechnen seien. Denn, wie bekannt, könne eine zur Cementation benutzte Kohle ohne Präparirung nicht ein zweites Mal zu dem nämlichen Zwecke dienen. Wäre aber nur die Kohle und das in den Cementkästen sich bildende Kohlenoxyd das Wirksame bei der Cementation, so sei die Praxis eine irrationelle, weil eine verschwenderische. Sie sei aber zu begreifen, wenn man den Grund der Cementation in den Cyanmetallen suche. Dass Kohlenoxyd nicht stahlbildend wirkt, beweise besonders das nach Chenot's Verfahren[3]) aus Erzen *direct* gewonnene Eisen. Dieser Eisenschwamm sei lange Zeit in Rothglut dem Kohlenoxyd ausgesetzt und dennoch besitze er, in Barren ausgeschweisst, nur die Eigenschaften des Stabeisens, nicht die des Stahls[4]). Auch habe er

---

1) Jahresbericht 1860 p. 77; 1861 p. 60; 1863 p. 100; 1864 p. 90.

2) H. Caron, Compt. rend. LIX p. 613; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 299; Dingl. Journ. CLXXV p. 374.

3) Jahresbericht 1856 p. 21; 1857 p. 6; 1858 p. 41; 1859 p. 46.

4) Im Widerspruche mit obiger Angabe veröffentlicht Ad. Scheuren (Deutsche Industriezeit. 1865 p. 215) Versuche, nach welchen Chenot's Eisenschwamm in Berührung mit Kohle cementirt werden kann.

directe Versuche gemacht, in rothglühenden Porcellanröhren Eisenstäbe von 1 Q.-Centim. Dicke und 30 Centim. Länge im Kohlenoxyd zu cementiren, aber sie seien Stabeisen geblieben. Ob die Berührung des Eisens mit Kohle oder Kohlenoxyd eine ganz unbedeutende Cementationswirkung hervorbringe oder nicht, lasse er dahingestellt, aber für die Praxis müsse er sie als gänzlich bedeutungslos bezeichnen.

Darauf erwidert Margueritte[1]): es handle sich zunächst nur um Feststellung der Thatsache, ob überhaupt glühendes Eisen aus Kohlenoxyd Kohlenstoff assimilire und zu Stahl werde oder nicht. Und diess müsse er durchaus behaupten, dafür sprächen auch folgende erneuerte Versuche. Es wurde reines Eisen (aus Oxalat) bereitet, dasselbe zuvor in Wasserstoff geglüht und zusammengesintert, endlich käuflicher Draht verschiedener Quellen, zuvor im Wasserstoff geglüht, drei Stunden lang steigender Temperatur im Strom von Kohlenoxydgas ausgesetzt und lieferten das Resultat, dass sämmtliche Proben nach beendigter Operation völlig cementirt waren.

Material.	Art der Erhitzung.	Gewichtszunahme.		Temperatur.
		Grm.	Proc.	
a) 1,239 Grm. Eisen, fein vertheilt	über den Gasrost	0,083	6,6	beginnende Kirschrothglut
b) 0,664 Grm. gesintertes Eisen	„	0,010	1,5	„
c) 2,439 Grm. Eisen wie in a.	Ofen ohne Dom, Holzkohlen	0,160	6,55	helle Kirschrothglut
d) 1,424 Grm. Eisen wie in b.	„	0,014	0,98	„
e) 2,482 Grm. Eisen wie in a.	„	0,030	1,21	Silberschmelzhitze
f) 0,938 Grm. Eisen wie in b.	„	0,0065	0,70	„
g) Draht von 0,0035 Millim. Durchm.	„			
h) 0,982 Grm. Eisen wie in b.	Ofen mit Dom, Kokes	0,005	0,51	Kupferschmelzhitze
i) Draht wie in g.				

1) Margueritte, Compt. rend. LIX p. 726, 821; Monit. scientif. 1864 p. 1142; 1865 p. 37; Bullet. de la société chim. 1864 II p. 335; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 300; Dingl. Journ. CLXXV p. 377; CLXXVI p. 220; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 240; Polyt. Centralbl. 1864 p. 1637.

Der Schluss daraus ist, dass das Eisen wie in reinem Kohlenstoff so im Kohlenoxydgas zu Stahl wird und diess gelte auch für die Praxis, wenigstens seien hier die Alkalicyanüre nicht die einzigen wirksamen Factoren. Die Einwände, welche Caron von Seite der industriellen Praxis erhebe, beträfen aber nur eine Frage des Kostenpunktes, nicht der wissenschaftlichen Ueberzeugung von der Unwirksamkeit der schon gebrauchten Kohle. Ohne Zweifel cementire die gebrauchte Kohle auch fernerhin, aber sie sei in ihrer Wirkung zu langsam und erfordere höhere Temperatur und längere Zeit und darum verwürfen sie die Fabrikanten mit Recht. Diese geringere Wirksamkeit beruht auf ihrer Zunahme an Dichtigkeit, wie schon Dumas vor langer Zeit constatirte, und sie vermindert dann ihre Affinität zu Sauerstoff und anderen Agentien. Andererseits enthalten die neuen Holzkohlen, besonders die aus Eichen, noch viel Wasserstoff, der später in der Gluth der Cementkästen als Grubengas oder andere Kohlenwasserstoffe von förderlichen Eigenschaften auftrete. Wenn die Fabrikanten die Ursache der Cementirung in den Alkalicyanüren sähen, warum vermischen sie ihre gebrauchten Kohlen nicht mit Asche u. dgl.? Wenn das im Process Chenot gewonnene Eisen nicht cementirt war, so habe es entweder nicht lange genug die Einwirkung des Kohlenoxyds erfahren oder es sei beim Ausschweisen verbrannt. Und Caron's directen Versuchen bei der Behandlung von Eisenstäben in Kohlenoxyd, die negative Resultate gaben, könne er nur die seinigen mit positiven entgegen stellen, in denen Barren von 6 Mm. Seite fast vollständig und Drähte von $3^1/_2$ Mm. Durchmesser in Zuckerkohle ganz vollständig innerhalb 6 Stunden cementirt wurden. Zeitdauer der Calcination und Temperatur sind dabei von wesentlichem Einfluss.

Die Erwiederung von dem Dichtwerden der Kohle in Folge des Glühens und die daraus entspringende Ungeneigtheit, sich leicht mit Sauerstoff zu Kohlenoxyd zu verbinden, erscheint Caron keine genügende Erklärung für den industriellen Brauch, Kohle nur einmal zur Cementation zu nehmen, abzugeben.[1]) Denn wenn überhaupt die geringere Dichte und in Folge dessen die leichtere Verbrennlichkeit die wahre Ursache der Cementation wäre, so sieht man nicht ein, warum die Stahlfabrikanten lieber die schwerere Eichenkohle statt der leichteren Faulbaumkohle wählen. Dagegen spreche der Alkaligehalt der Eichenkohle für die Ansicht Caron's mit Bezug auf die Wirkung der Alkalicyanüre. Dafür sprechen ferner zwei weitere Thatsachen: 1) wenn man, statt sie stark zu glühen, die Kohle mit Säuren extrahire und dann getrocknet zum Cementiren brauche, so wirke sie viel schlechter als vorher und doch sei sie in diesem Zustand noch leichter entzündlich;

1) Compt. rend. LIX p. 953.

2) wenn eine stark geglühte zum Cementiren untaugliche Kohle mit Alkalien vermischt und dann bei Gegenwart von Stickstoff mit dem Eisen zusammengeglüht wird, oder wenn man durch den Apparat, der die untaugliche Kohle und das Eisen enthält einen Strom Ammoniakgas leitet, dann bewirkt man schnelle und gründliche Cementation. Endlich ergebe sich aus den Versuchen Percy's, dass man der unmittelbaren Berührung der Kohle mit dem Eisen in der gewöhnlich üblichen Cementationshitze nicht die Ursache der Cementation beimessen dürfe, sondern einem kohlehaltigen Gas und wenn dieses die Kohle nicht mehr entwickeln könne, so wirke sie auch nicht cementirend. Die Versuche Percy's waren nämlich folgende: zwei Stabeisenlamellen brachte man gleichzeitig in ein schwer schmelzbares Glasrohr, beide durch einen Asbestpfropfen von einander getrennt; die erste war in schwach rothgeglühter Zuckerkohle eingebettet, die andere nicht, und während des mehrstündigen Rothglühens leitete man einen Wasserstoffstrom hindurch. Resultat: Beide Lamellen waren cementirt. Derselbe Versuch unter denselben Bedingungen wiederholt nur mit dem Unterschiede, dass die Zuckerkohle vorher bis zur Eisenschmelzhitze erhitzt worden, gab beiderseits negatives Resultat. Es ist also nothwendig, sagt Caron, die Zusammensetzung und Darstellungsweise der zur Cementation bestimmten Kohle zu kennen, denn ganz rein, (d. h. frei von Alkalisalzen) und zu stark erhitzt bewirkt sie keine Cementation. Die Versuche Margueritte's einer gelungenen Cementation durch Diamantstaub hält Caron nicht für discussionsfähig, da man die Abkunft des Diamants nicht kenne. Dass in der hohen Temperatur, wobei Stahl schmilzt, aus Eisen und Kohle unmittelbar Schmelzstahl werde, vorausgesetzt die Quantität der Kohle überschreite nicht das richtige Maass, sei bekannt, das sei aber keine Stahlbildung durch Cementation.

Auf die letzten Einwürfe Caron's antwortet Margueritte[1]) Folgendes: Was Percy's negative Resultate bei der Cementation mittelst Kohlenoxyd anlange, so seien sie wahrscheinlich durch den zu langsamen Gasstrom ($^2/_3$ Liter in drei Stunden) veranlasst. Die anderen Versuche Percy's aber mittelst Zuckerkohle scheinen mehr für Margueritte zu sprechen. Denn im ersten trat Cementation durch unmittelbare Berührung mit Kohle, im zweiten durch Kohlenwasserstoffe ein, in beiden Fällen ohne Anwesenheit von Cyanüren. Ueberdiess fügt Percy selbst hinzu: Die Cementation des von der Kohle umgebenen Eisens war stets viel stärker, die Zunahme desselben betrug 1,28 Proc., die des entferntern Stabs 0,251 Proc. Die negativen Ergebnisse, die Percy bei Cementationsversuchen mit sehr stark ge-

---

1) Margueritte, Compt. rend. LIX p. 1043; Dingl. Journ. CLXXVI p. 301; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 302.

glühter Kohle erhielt, sind schon oben erklärt durch die Indifferenz solcher Kohle. Dafür sei auch ein neuer Beleg ein neuer Versuch Caron's[1]) über die Cementirung des Eisens durch Gasretortengraphit, in welchem er vergebens mittelst des in den Gasretorten abgesetzten graphitähnlichen Kohlenstoffs Cementation zu bewirken versuchte. Das Misslingen setzt Caron nicht auf Rechnung des dichten Zustands jener Kohle, sondern auf Rechnung theils seines fast gänzlichen Mangels an Alkalisalzen also der wirksamen Cyanüre; denn derselbe Graphit cementirte nach Zusatz von Pottasche oder kohlensaurem Baryt sehr gut.

Nach all' diesen Erörterungen, hinsichtlich deren Details auf die Originalabhandlungen verwiesen werden muss, beharren die beiden Gelehrten jeder auf seiner ursprünglichen Annahme. Margueritte behauptet: Die Kohle cementirt durch unmittelbare Berührung und in so fern sie Kohlenoxyd bildet, auch vermöge Kohlenwasserstoffs, Caron stellt dagegen die Cementation durch unmittelbare Berührung in Abrede, wenn die Kohle keine Alkalicyanüre enthält, oder deren zu bilden vermag, giebt jedoch die Möglichkeit der Cementation durch Kohlenwasserstoffe zu, lässt aber die Frage über die Wirkung des Kohlenoxyds sehr zweifelhaft. Denn in letzter Beziehung stehen Versuche gegen Versuche.

Auf Grund von Versuchen Deville's[2]) über die Zersetzbarkeit des Kohlenoxyds in hoher Temperatur auf die sich auch schon Margueritte in seiner letzten Erwiederung bezieht, tritt Jullien[3]) bei der Erklärung des Cementationsprocesses auf die Seite Margueritte's. Eben so bestätigt er im directen Widerspruch gegen Caron, die Möglichkeit mittelst Graphit zu cementiren. Der in seinen Versuchen gute Resultate liefernde Graphit war jedoch natürlicher aus Deutschland bezogener, nicht Gasretorten entlehnt. Dagegen bestreitet er die cementirende Wirkung des Kohlenoxyds. Der Verf. hat eigenthümliche Vorstellungen über das Nebeneinandersein verschiedener Stoffe in ein und derselben Substanz und nimmt z. B. an, dass Eisen mit den in ihm anwesenden Metallen oder Metalloiden z. B. Schwefel, Kohle etc. nicht chemische Verbindungen sondern Gemenge bilde, dass Metalle überhaupt sich nicht unter einander verbinden, dass kirschrothglühender

---

1) Caron, Compt. rend. LIX p. 819; Monit. scientif. 1864 p. 1141; Dingl. Journ. CLXXVI p. 217; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 302.

2) Deville, Compt. rend. LIX p. 873; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 8; Annal. der Chemie und Pharm. CXXXIV p. 122.

3) Jullien, Compt. rend. LIX p. 915; LX p. 35 und 159; Monit. scientif. 1864 p. 1148; 1865 p. 81 u. 149; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 220; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 304; Dingl. Journ. CLXXVI p. 225; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 240.

Stahl eine Lösung von flüssigem Kohlenstoff in amorphem Eisen (wenn geschmolzen und ausgegossen), in krystallisirtem Eisen (wenn er die Cementkästen verlässt) sei, gehärteter Stahl und weisses Gusseisen seien Lösungen des krystallisirten Kohlenstoffs in amorphem Eisen, weicher Stahl sei eine Lösung amorphen Kohlenstoffs in amorphem oder krystallisirtem Eisen. Mehrere solcher und ähnliche Behauptungen wie z. B. der weisse matte Phosphor ist eine Lösung von festem amorphen oder von flüssigem Wasser in krystallisirtem Phosphor findet man in der Abhandlung.

In Bezug auf die Cementation des Eisens hat Cailletet zwei Mittheilungen gemacht, welche Beachtung verdienen. Die eine betrifft die Analyse der in den Cementkästen enthaltenen Gase, die andere eine Methode des Cementirens, die sich vielleicht im Grossen wird anwenden lassen. Was die erste dieser Arbeiten über die Zusammensetzung der in den Cementirkästen enthaltenen Gase betrifft, so ermittelte Cailletet[1]) Folgendes: Der Cementirkasten enthielt bei den Versuchen etwa 300 Kilogr. mit Holzkohle gefrischtes und zu Stäben von 1 Centimeter Dicke ausgestrecktes Eisen. Das Kohlenpulver, womit die Stäbe umgeben waren, bestand aus einem Gemenge von $^1/_3$ Eichenkohle und $^2/_3$ Kohle anderer Hölzer. Der Kasten wurde durch feuerfesten Thon verschlossen. Das nach achtstündigem Feuern gesammelte Gas bestand aus

Kohlensäure	20,06
Kohlenoxyd	15,55
Wasserstoff	26,60
Stickstoff	37,79
	100,00

Die Temperatur des Apparates war zur Zeit, wo dieses Gas aufgesammelt wurde, noch nicht hoch genug, und einige zur Probe in den Kasten gelegte Eisendrähte hatten sich noch nicht cementirt, selbst nicht oberflächlich. Nach 16 Stunden hatte die in dem Kasten enthaltene Kohle helle Rothglühhitze erlangt. Die mittlere Zusammensetzung des aufgefangenen Gases war

	nach 32stündigem Feuern	nach 60stündigem Feuern
Wasserstoff	39,80	37,76
Kohlenoxyd	15,30	16,32
Kohlensäure	00,00	00,00
Stickstoff	44,90	45,92
	100,00	100,00

1) L. Cailletet, Compt. rend. LX p. 344; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 111; Monit. scientif. 1865 p. 225; Journ. f. prakt. Chem. XCIV p. 308; XCV p. 304; Dingl. Journ. CLXXVI p. 305; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 300; Polyt. Centralbl. 1865 p. 618.

Man liess den Ofen dann langsam erkalten und öffnete darauf den Kasten. Das Eisen war stark cementirt und zwei platt geschlagene und an den Enden gelöthete eiserne Röhren waren angeschwollen, indem sie Gase in ihrem Innern condensirt hatten. Mehrere Stücke von dickem Eisenblech, die mit feuerfestem Thon überzogen waren, um ihre Berührung mit der Kohle zu verhindern, waren ebenfalls stark verstählt. Das in dem Kugelapparat enthaltene Wasser, durch welches 70 Liter Gas gegangen waren, war schwach gelblich, wahrscheinlich durch Theer, welcher aus unvollständig verkohlten Kohlenstücken sich entwickelt hatte. In diesem Wasser war keine Spur einer Cyanverbindung zu finden und ebenso wenig hatte sich in den Röhren eine flüchtige Cyanverbindung verdichtet. —

Ferner theilt Cailletet[1]) das Ergebniss seiner Untersuchungen über die Cementirung von Stabeisen durch Roheisen bei einer Temperatur mit, bei welcher der Schmelzpunkt des Roheisens nicht erreicht wird. Wird schwarzes oder graues Roheisen lange Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt, welche indess noch unter seinem Schmelzpunkt liegt, so wird es brüchig und erscheint auf dem Bruche schwarz und erdig, manchen Varietäten von Braunstein ähnlich. Sein specifisches Gewicht ist merklich vermindert; bei mehreren Proben, welche über 18 Monate lang der Dunkelrothglühhitze ausgesetzt blieben, betrug es nur 6,272. Die Analyse von solchem Eisen zeigt, dass durch die andauernde Einwirkung der Hitze der grösste Theil seines Kohlenstoffgehalts ausgeschieden worden ist; mehrere Proben enthielten nur noch 0,752 Proc. Kohlenstoff. Diese Kohlenstoffmenge entspricht nahezu dem Kohlenstoffgehalte des Stahls. Der Verf. überzeugte sich indessen bald, dass das in solcher Weise veränderte Roheisen sich nur schwierig schmieden liess und dass die erhaltenen Stäbe durch Ablöschen nicht gehärtet werden konnten. Auch zeigt sich solches Roheisen strengflüssiger; in ein Bad von flüssigem schwarzen Roheisen gebracht, bleibt es fest. Von den Ursachen absehend, welche die Ausscheidung des Kohlenstoffs aus dem in festem Zustande befindlichen Roheisen bewirken, stellte der Verf. sich die Frage, ob eine solche Wirkung auch in Gegenwart von metallischem Eisen stattfinden werde, und erhitzte daher Stabeisen in Berührung mit granulirtem grauen Roheisen. Der Versuch wurde in einem mit Schraubenstöpsel verschlossenen gusseisernen Gefässe angestellt; das zu demselben verwendete Roheisen war in Form grober, von aller anhängenden Fettigkeit und beigemengtem graphitischen Staube sorgfältig gereinigter Drehspäne. Der so

---

1) L. Cailletet, Compt. rend. LX p. 564; Monit. scientif. 1865 p. 309; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 157; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 305; Dingl. Journ. CLXXVII p. 55; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1307.

beschickte Apparat wurde bei einer unter dem Schmelzpunkte des Goldes liegenden Temperatur etwa 20 Stunden lang erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit waren die Stabeisenstäbe vollständig cementirt und der so erhaltene Stahl zeigte nach dem Ausschmieden ein prächtiges Korn. Schmiedeeisenplatten, welche in demselben Apparate, aber ausser Berührung mit dem Roheisen erhitzt wurden, waren nicht cementirt worden; demnach konnte die Stählung nicht etwa der Einwirkung der durch die Wandungen des Gefässes in das letztere eingedrungenen Herdgase zugeschrieben werden. Dieser Versuch wurde vielmals wiederholt; die Gewichtszunahme des Schmiedeeisens betrug im Durchschnitt 0,480 Proc. Platten von weichem Stabeisen wurden polirt und gravirt, dann ward die eine Hälfte derselben in Roheisen verpackt und erhitzt, während die andere Hälfte zur Vergleichung frei blieb. Nach der Operation hatte das cementirte Eisen weder von seiner Form, noch von seinem Glanze etwas verloren und auf seiner Oberfläche zeigte sich nicht eine einzige Blase, was bei dem durch Kohle cementirten Eisen fast stets der Fall ist. Diese schätzbaren Vortheile, sowie der Umstand, dass zu dem Processe ein sehr billiges Material verwendet wird, welches nach der Operation an seinem Werthe nichts verloren hat, machen es wahrscheinlich, dass dieses so einfache Verfahren dereinst in der Stahlfabrikation eine vielseitige praktische Verwendung finden wird. —

C. Stahlschmidt[1]) lieferte kritische Beiträge zur Kenntniss des Stickstoffeisens mit Bezug auf die von Fremy angeregte Frage über den Stickstoffgehalt des Stahles und Eisens. Es geht aus den ausführlichen und gründlichen Untersuchungen des Verf.'s hervor, dass es zur Zeit an Beweisen für das Vorhandensein des Stickstoffs im Stahl und Eisen fehlt, noch mehr aber an Beweisen für die Nothwendigkeit des Stickstoffs als stahlbildenden Körper, wie dieses auch aus den Untersuchungen von Morveau, Margueritte, Caron u. A. folgt, die klar bewiesen haben, dass das Eisen in Stahl übergehen kann, wenn es auch mit völlig stickstofffreien Substanzen in der Glühhitze zusammengebracht wird, dass aber andererseits nicht geläugnet werden kann, dass die flüchtigen Cyanverbindungen für die Stahlbildung sich besonders eignen.

Auch Graham Stuart und Wm. Baker[2]) beschäftigten sich mit dem Vorkommen von Stickstoff im Stahl. Zur Bestimmung des Stickstoffs leiteten die Verff. mit ausserordentlicher Sorg-

---

1) C. Stahlschmidt, Poggend. Annal. CXXV p. 37—56; im Auszuge Zeitschrift für Chemie 1865 I p. 434.

2) Graham Stuart und Wm. Baker, Chem. Soc. Journ. (2) 1864 p. 390; Chem. Centralbl. 1865 p. 624.

falt von Luft befreites Wasserstoffgas über glühenden Stahl hinweg, und bestimmten etwa gebildetes Ammoniak in dem Will'schen Apparate. Bei den meisten und zugleich bei den gelungensten Versuchen konnte jedoch keine Spur davon entdeckt werden, so dass die Verff. den Stickstoff als einen wesentlichen Bestandtheil des Stahls nicht anzusehen vermögen. Wegen der Einzelnheiten des Apparats und der Vorsichtsmaassregeln müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

II. Bessemer's Verfahren.

Ch. P. Thal[1]) modificirte den Bessemerapparat. Nach der gegebenen Beschreibung soll die Modification folgende Vortheile gewähren: a) eine billigere Produktion von Stahl oder einem stahlartigen Produkt; b) ein gleichförmigeres Produkt, weil die flüssige Masse eine gleiche Zeit gleichen Wirkungen in steter Bewegung bis zur Vollendung des Produktes ausgesetzt ist. Bei den üblichen Bessemerapparaten bleibt eine immer kleiner werdende Quantität Stahl noch dem Winde ausgesetzt, während eine immer grössere dessen Einwirkung entzogen wird. Das endliche Produkt muss also, wie es auch wirklich der Fall ist, ungleichartig sein und als solches in die Formen fliessen, da die verschieden gekohlten Stufen des Eisens sich sehr schwer mischen. Als Beweis hierfür braucht man nur die Extreme, weissen Gussstahl und graues Roheisen zusammen zu einer Zeit in gleich starken Strahlen, die sich in der Luft nicht kreuzen, in eine Form zu giessen. Man wird gewiss beim Zerschlagen ganz deutliche Partieen von beiden finden. Um beim Bessemern ein gleichartiges Produkt zu erhalten, muss die Bedingung erfüllt werden, dass das Roheisen eine gleiche Zeit bis zum Ende der Operation in allen Theilen der Einwirkung des Windes ausgesetzt, dabei während der ganzen Zeit gleichförmig gemischt und dann plötzlich dem Winde entzogen wird. Die mechanische Mischung durch den Wind und die erzeugten Gase wird um so ungenügender, je mehr der Process fortschreitet, also je zäher die Masse wird.

Bei dem neuen Apparat, welcher zum Zweck hat, in ein und demselben Ofen graues Roheisen in weisses oder auch in Stahl umzuändern, fliesst das Roheisen aus *a* in einen Trichter *b*, dessen Rohr mitten durch die Windröhre *c* geleitet wird, auf welcher sich ein Manometer *d* befindet. Das Roheisen fällt auf eine mit Masse ausgefütterte rotirende Schale *e*, die eine kreisförmige Rinne besitzt. An zwei Stellen gehen

---

1) Ch. P. Thal, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 351; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 293.

schief gestellte kurze Röhren *f* nieder, durch welche das weisse Roheisen in eine grössere Rinne *g* und aus dieser in einem spiralförmigen Gang in einen Sumpf *h* gelangt. Unter dem Anfang der Rinne läuft ein Canal *i* hin, dessen Mundloch zwischen dem Sumpf und dem hohen

Fig. 5.



Anfang der Rinne liegt. Durch diesen streichen die Gase in einen unterirdischen Abzugscanal *k* und erwärmen die Rinne dabei. Es liegt nun in der Hand des Meisters, den Wind, die Schnelligkeit der Rotation und den Roheisenzufluss zu regeln, um danach bestimmte Produkte

erhalten zu können. Versuche werden hierüber entscheiden. Durch das in dem dreitheiligen Deckel des Ofens angebrachte Glas *m* lassen sich die Vorgänge im Innern beobachten.

Fr. Kohn[1]) suchte ebenfalls das Bessemerverfahren zu verbessern. Nach ihm bildet eine belangreiche Verbesserung die Möglichkeit der Verwendung von nur theilweise geschmolzenem oder ganz ungeschmolzenem Material, indem man nur einen Theil des zu entkohlenden Eisens schmilzt, den andern in rothglühenden Stücken in den Apparat bringt, darauf das geschmolzene Metall giesst und dann Luft einbläst. Man ist auf diese Weise im Stande, alles Schmiede- und Walzeisen, Eisenbahnschienen etc. direct im Bessemerapparat zu verwenden und durch Zusatz einer passenden Menge geschmolzenen Roheisens in Gussstahl zu verwandeln. — Man hat den Bessemerapparat mit einem Gasbehälter verbunden, aus diesem mit Luft Gase (Hohofengase, Leuchtgase etc.) in die Birne geführt und durch die entstandene mächtige Flamme das feste Roheisen in der Birne selbst flüssig gemacht, so dass man das Umschmelzen im Flammofen spart. — Zur Erzeugung von Stahl mit bestimmtem Kohlenstoffgehalt lässt Bessemer aus der Frischbirne das völlig entkohlte Metall in eine Gusspfanne ab, wiegt deren Inhalt und setzt Spiegeleisen mit bekanntem Kohlenstoffgehalt, im granulirten Zustande in einer luftdicht verschlossenen Büchse rothglühend gemacht, hinzu. Der Bessemerstahl übertrifft die besten Eisenschienen als Schienenmaterial um mehr als das Zehnfache; giebt mit gewöhnlichem Gusseisen in entsprechendem Verhältniss gemengt, eine Art Gusseisen von beinahe doppelter absoluter Festigkeit, zum Guss hydraulischer Presscylinder und ähnlicher Maschinentheile sehr gesucht; hat als Kettenbrücken-Material eine fast doppelte Tragfähigkeit, wie Schmiedeeisen, bei geringerem Gewicht, ist ein ausgezeichnetes Material für Kanonen und gewalzte Kanonenkugeln, so wie zu Blechen für Dampfkessel und Schiffe.

v. Ehrenwerth[2]) berichtet über eine abnorme Flammenerscheinung beim Bessemern, die eben zeigt, dass die Flamme nicht immer zur Beurtheilung des Ofenganges und der Härte des darzustellenden Produktes maassgebend sei.

---

1) Fr. Kohn, Verhandlungen des niederösterreich. Gewerbevereines 1864 p. 527; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 316; Dingl. Journ. CLXXV p. 295; Polyt. Centralbl. 1865 p. 710; Polyt. Notizbl. 1865 p. 99; Chem. Centralbl. 1865 p. 704.

2) v. Ehrenwerth, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1865 Nr. 14; Dingl. Journ. CLXXVI p. 294; Polyt. Centralbl. 1865 p. 931.

Die ausschliessliche Verwendung des grauen Roheisens zum Bessemern ist ein Uebelstand, welcher nach R. Richter[1]) durch Zusatz von Bleioxyd oder metallischem Blei beseitigt wird. Auf einen Einsatz von 75 Ctr. weichen Eisens wurden ungefähr 10—15 Pfd. Bleiglätte über die etwa 18 Centim. hoch aufgeblähte steife Schlacke ausgestreut und in Zeit von kaum einer Minute sank das Schlackenpolster auf eine kaum 15 Millim. hohe wasserflüssige Schlackendecke zusammen. Die Flammeneinwirkung war dadurch wieder hergestellt. Das auf dem Herde festsitzende Schaleneisen löste sich und nahm einen intensiven Fluss an, der den vollständigen Abstich des Eisens ohne Rückstand gestattete. Dieselbe rasche Reaktion bestätigt sich bei der Verarbeitung widerspenstiger Eisensorten im Frisch- und Hartzerrennfeuer, sowie im Puddelofen. Diese Thatsache und der Umstand, dass die betreffenden Arbeiter, um den erwähnten Nachtheilen zu entgehen, aus eigenem Antriebe um dieses Mittel bitten, sprechen nicht nur für die entschiedene Vorzüglichkeit dieses so höchst einfachen Reagens, sondern berechtigen auch zu der Annahme, dass durch Anwendung metallischen Bleies die oben genannten dem Bessemerprocesse noch anklebenden Uebelstände mit einem Schlage überwunden werden können. Das unter heftiger Wärmeentwickelung sich oxydirende (verbrennende) Blei vertritt hier den mangelnden Kohlenstoff des weissen Eisens; die flüssigmachende Wirkung des Bleioxydes auf die Schlackenbildung befördert, wie kein anderes Reagens, die Ausscheidung der Erdbasen und der übrigen im Eisen enthaltenen Metalloide, und ist somit ein viel sicherer Reiniger als selbst der Kohlenstoff. Der auf diese Weise erreichte hohe Flüssigkeitszustand des Eisens und der Schlacke verhütet oder vermindert wenigstens den Auswurf und die charakteristischen Merkmale des Bleioxyddampfes (Bleirauchs) entschieden über den rechtzeitigen Moment für die Beendigung des Processes, ohne die Oxydirung des Eisens oder Herabstimmung der Temperatur befürchten zu müssen.

M. Buchner[2]) (in Graz) theilt bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Constitution des Roheisens einige Analysen von Bessemermetall mit:

---

1) R. Richter, Dingl. Journ. CLXXVI p. 28; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 219; Polyt. Centralbl. 1865 p. 714; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 183; Chem. Centralbl. 1865 p. 685.

2) M. Buchner, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 85; Dingl. Journ. CLXXVII p. 376; Polyt. Centralbl. 1865 p. 604; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 299.

Bessemermetall aus Heft in Kärnthen, zu Storé in Steyermark gewalzt:

Spec. Gew.	Härte-grad.	Gesammt-kohlenstoff.	Chem. geb.	Graphit.	Silicium.	Mangan.
7,7913	II.	1,35	—	—	0,02	0,06
7,8279	III.	1,15	—	—	Spuren	—
7,8476	IV.	0,85	—	—	0,02	—
7,8562	V.	0,72	—	—	0,03	—
7,8558	VI.	0,53	—	—	Spuren	—
7,8718	VII.	0,11	—	—	Spuren	—

A. K. Kerpely[1]) theilt folgende Analysen von zwei Sorten steyrischen Bessemermetalles mit:

	a.	b.
Eisen	98,572	99,816
Mangan	0,075	0,072
Kupfer	0,103	0,067
Titan, Vanadin, Arsen, Phosphor	Spur	Spur
Schwefel	0,006	0,088
Silicium	0,049	0,052
Chem. geb. Kohlenstoff	0,377	0,004
Graphit	0,652	0,645
	99,838	100,746
Spec. Gewicht	7,834	7,773

P. Tunner[2]) bestimmte das specifische Gewicht des Bessemermetalles. Während Roheisen 7,1—7,5, Stahl 7,7—7,85, Stabeisen 7,5—7,85 spec. Gewicht haben, so hatte ein aus dem Ofen dünnflüssig kommendes weiches Bessemermetall (von Storé) ein grösseres specifisches Gewicht, nämlich 7,865, was dieses Produkt besonders für Verwendungen befähigt, bei denen ein möglichst schlackenfreies Eisen von vorzüglichem Werthe ist, wie zu Weissblechen, Dachblechen, Schiffsblechen, Kesselblechen, Eisendrähten, polirten Eisenwaaren etc. Das härtere Bessemermetall kann die Concurrenz mit dem Guss- und Gerbstahl nur allein durch billigere Preise bestehen, während sich bei dem weicheren voraussichtlich auch die bessere Qualität Geltung verschaffen wird.

C. H. Schmidt[3]) giebt Notizen über die Fabrikation von Bessemerstahl in Deutschland. Zu Hörde macht man täglich 3 Chargen à 7000—8000 Pfd. Roheisen bei 25—30 Minuten

1) A. K. Kerpely, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 421.
2) P. Tunner, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 212; Dingl. Journ. CLXXV p. 165; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1865 p. 23; Polyt. Centralbl. 1865 p. 486.
3) C. H. Schmidt, Württemberg. Gewerbebl. 1865 p. 5; Dingl. Journ. CLXXV p. 164; Berg- und hüttenm. Zeit. 1864 p. 188; Polyt. Centralbl. 1865 p. 294.

Dauer und 200 Ctr. täglicher Produktion an Stahl, welcher in 900 bis 1500 Pfd. schweren Blöcken von $^3/_4$ Quadratfuss Basis und $2^1/_2$ bis 3 Fuss Höhe erfolgt und dem Schmiede- und Walzprocess übergeben wird. Man fertigt aus dem Stahl Eisenbahnschienen und Radbandagen mit oder ohne sehniges Eisen an und kosten Schienen resp. 70 und 55—60 Thlr. pro 1000 Pfd., während auf westphälischen Werken gewöhnliche Schienen 33, Schienen mit Feinkornkopf 36, Schienen mit Puddelstahlkopf 52 Thlr. pro 1000 Pfd. kosten. Der um 40 Proc. höhere Preis der Bessemerstahlschienen wird ausgeglichen durch das geringere Gewicht und die grössere Dauer derselben. Die Festigkeit per Quadrat-Millim. beträgt 87 Kilogr., während die Festigkeitscoefficienten für die älteren Stahlsorten zwischen 75—100 Kilogr. liegen. Die Festigkeit des Schmiedeeisens ist nur halb so gross. Ausser der Verwendung des Bessemerstahls zu Schienen, Bandagen, Achsen, Kanonen, Kesselblechen etc. dürfte diejenige zu Brückenbauten von Wichtigkeit werden, wozu schon Gussstahl mit Vortheil verwendet ist. Dieser kostet aber an 60 Proc. mehr, als Bessemerstahl, nämlich 160 bis 180 Thlr. pro 1000 Pfd. Aus England und Schweden kommt besserer und deshalb theurerer Bessemerstahl in den Handel (à Centner 16 bis 18 Thlr.), welcher zu Werkzeugen, Schneidewaaren etc. tauglich ist und durch Umschmelzen des Bessemerstahls mit gewissen Zusätzen in Tiegeln erhalten wird. In Deutschland bestehen Bessemerhütten in der Krupp'schen Fabrik, zu Turrach in Steyermark [1]) und Heft in Kärnthen, Oberschlesien, Gratz; im Bau begriffen sind solche in der Gussstahlfabrik zu Bochum, zu Oberbilt bei Düsseldorf, zu Neuberg bei Prag, in Mähren, im Banat etc.

v. Hingenau [2]) hat eine Broschüre veröffentlicht über das Bessemern in Oesterreich.

v. Schäffer [3]) beschreibt einen grossartigen Bessemerguss, nämlich von Blöcken im Gewicht von 2000 Ctr., zu Eastgreenwich bei London.

1) Ueber die Bessemerstahlfabrikation in Oesterreich bringt der Berggeist 1865 Nr. 44 (daraus im Polyt. Centralbl. 1865 p. 1305) eine ausführliche Abhandlung; über Versuche zur Bereitung von Bessemereisen im russischen Gouvernement Wiatka (unter Leitung des General von Jossa) siehe Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 21.

2) O. Freiherr von Hingenau, Das Bessemern in Oesterreich, Wien 1865.

3) v. Schäffer, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1865 Nr. 45; Dingl. Journ. CKXXVIII p. 322.

III. Andere Methoden der Stahldarstellung.

A. Bérard[1]) ermittelte ein neues Verfahren der Stahlfabrikation. Während das aus Roheisen dargestellte Bessemermetall kaum als wirklicher Stahl zu bezeichnen ist, sich nicht härten lässt und nicht mehrmals umgeschmolzen werden kann, ohne bedeutende Veränderungen zu erleiden, stellt der Verf. nach einem neuen Verfahren ebenfalls direct aus Roheisen Stahl dar, der alle Eigenschaften des wirklichen Stahles besitzt, sich härten lässt etc. Um den Kohlenstoff, das Silicium, Aluminium, den Phosphor und Schwefel aus dem Roheisen zu entfernen, lässt er auf dasselbe in flüssigem Zustand abwechselnd reducirende und oxydirende Gase einwirken. Er wendet dazu nach seinen Mittheilungen an die Pariser Akademie einen eigenthümlich construirten Flammenofen mit zwei Herdsohlen an, die durch eine Feuerbrücke getrennt sind. Auf letzterer liegt eine Schicht Koks, durch welche die Gase passiren müssen, so dass beim Durchgang ihr freier Kohlenstoff absorbirt wird; mittelst Klappen kann der Gasstrom beliebig von dem rechten Herde nach dem linken geführt werden. Man wirkt nun gleichzeitig auf den rechten Herd oxydirend ein, indem man durch die Formen Wind einführt, und anderseits auf den linken reducirend, indem man durch Formen Wasserstoffgas mit einem Kohlenoxydgas gemischt zuführt. Hat diese Reaktion 12—15 Minuten gedauert, so kehrt man die Richtung der Gasströme um und wiederholt dies so lange, wie es die Beschaffenheit des behandelten Eisens verlangt. Der letzte Theil der Operation ist für das Entkohlen bestimmt und wenn man aus beliebig oft entnommenen Proben erkannt hat, dass die behandelte Masse auf dem geeigneten Standpunkte angekommen ist, so sticht man ab. Bei diesem Verfahren wird zunächst während der Oxydationsperiode ein Theil des Eisens zu Oxydul oxydirt, mit dem die entstehenden Oxyde von Silicium, Aluminium, Calcium, Magnesium etc. mehrfache Silicate zu bilden suchen; Schwefel, Phosphor und Arsen werden vielleicht zum kleinen Theil als schweflige Säure etc. von dem Gasstrome mit fortgerissen. In der Reduktionsperiode wird das oxydirte Eisen, soweit es noch frei ist oder mit der wenigen Kieselerde noch keine feste Verbindung eingegangen ist, durch den Wasserstoff und das Kohlenoxyd reducirt, während die Oxyde der Erden nicht reducirt werden; Schwefel, Phosphor und Arsen bilden mit dem Wasserstoffe Verbindungen, die entweichen. Der Kohlenstoff des Eisens, der während der Oxydation verbrennt, wird in der Reduktionsperiode durch das Kohlenoxyd und durch die kohligen Substanzen, aus denen der

1) A. Bérard, Compt. rend. LX p. 1352; Dingl. Journ. CLXXVII p. 236; Chem. Centralbl. 1865 p. 862; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 314.

Herd besteht, zum Theil wieder ersetzt, so dass die Entkohlung verzögert wird und Zeit genug bleibt, um die fremden schädlichen Substanzen zu entfernen. Das Mangan spielt eine noch wenig bestimmte Rolle, trägt aber jedenfalls zur Umwandlung des Eisens in Stahl bei. Der praktische Uebelstand, dass bei der Oxydation die Temperatur bedeutend stieg, bei der Reduktion aber fiel, ist dadurch vermieden, dass man die Arbeit der beiden Herde gewissermaassen zu einem Ganzen machte und die hohe Temperatur des Oxydationsherdes auf den Reduktionsherd wirken liess. Es wurden 20—24 Ctr. Stahl bei jeder Operation dargestellt.

J. E. Martin[1]) beschreibt ein neues Verfahren der Gussstahlfabrikation. Das Material — Stabeisen oder Schmelzstahl — wird im Flammenofen in einem Roheisenbade geschmolzen. Nachdem die Charge durchgearbeitet worden und die erforderliche Temperatur erlangt hat, wird sie theilweise abgestochen, worauf neues Material eingesetzt wird. Der Betrieb ist mithin ein continuirlicher. Die Bäder müssen von den schweren, schwarzen eisenoxydreichen Schlacken freigehalten und durch möglichst eisenfreie Schlacken (glasartige Hohofenschlacken), Quarzsand und andere verglasbare, gegen Oxydation schützende Zuschläge ersetzt werden.

G. A. C. Bremme *jun.*[2]) (in Liverpool) berichtet über die Erfindung und das Princip des Stahlpuddelns[3]), welches im Jahre 1848 erfunden und zur Anwendung gebracht wurde. Die Geschichte der Erfindung ist folgende: Im Jahre 1847/48 stellte G. Bremme *sen.* zu Unna Versuche über das Adouciren an und glaubte aus den Ergebnissen der Versuche schliessen zu dürfen, dass man in dem Adouciren ein Mittel habe, aus Roheisen direct Stahl darzustellen. Die Versuche wurden im Verein mit A. Lohage fortgesetzt, wobei sich die Unzulänglichkeit des Adoucirverfahrens ergab und Bremme dafür sich erklärte, das Roheisen im flüssigen Zustande zu entkohlen und zu dem Ende das Puddelverfahren in Anwendung zu bringen. Der Erfolg war zwar befriedigend, doch bedurfte es geraume Zeit, bevor man den Process mit Sicherheit leiten konnte. E. Riepe (aus London), welcher neben Lohage später bei den Versuchen sich betheiligte, empfahl den Puddlern möglichst niedrige Hitze, um der Kirschrothglühhitze möglichst nahe zu kommen. Da das Produkt faulbrüchiges

1) J. E. Martin, Génie industriel 1865 Juillet p. 9; Dingl. Journ. CLXXVII p. 310.

2) G. A. C. Bremme, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 97—100.

3) Vergl. Br. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl. Bd. III p. 622 und J. Percy, Iron and steel, London 1864 p. 791. (Andeutungen über die Möglichkeit der Herstellung von gepuddeltem Stahl gab schon Bréant, Annal. des mines 1824 p. 327.)

Eisen war, so setzte man nach einem gewissen Zeitraume ein Quantum Spiegeleisen zu, um den zu sehr verbrannten und entkohlten Theilen wieder Kohlenstoff zuzuführen. Hierdurch wurde ein Produkt erzielt, welches dem Rohstahle ähnlich sah, doch konnte man nie mit Sicherheit auf Erfolg rechnen. — Diese unangenehmen Erfahrungen, welche Lohage und Riepe bei dem hartnäckigen Festhalten an ihrer Theorie machten, konnten sie auffallenderweise nicht von dem Unterschied zwischen Puddeln und Adouciren in Bezug auf die Temperatur und von der auf reifere praktische Einsicht gestützten Ansicht Bremme's überzeugen, dass der Stahlpuddelprocess nur bei der höchsten Ofentemperatur möglich sei. Die Folge hiervon war, dass der durch Contrakte der Gesellschaft gegenüber gebundene Bremme nicht durchdringen konnte und die meisten der von der Firma Lohage, Bremme & Comp. contrahirten Geschäfte in verschiedenen Ländern an der Unausführbarkeit des von Lohage und Riepe modificirten Processes scheiterten und zu grossen pecuniären Verlusten führten. An vielen Orten jedoch, wo solche contraktliche Relationen zu der Firma bestanden, setzte man die Lohage- und Riepe'sche Theorie sehr bald bei Seite und fing an bei höherer Hitze zu puddeln und so fabricirte man sehr bald in Haspe bedeutende Quantitäten brauchbaren Puddelstahls, der zum Raffiniren an die Raffinirschmiede abgesetzt wurde.

Sobald man gelernt hatte, den Stahlpuddelprocess mit mehr Sicherheit zu leiten, war die Gesellschaft Lohage, Bremme & Comp. darauf bedacht, die Patente in den verschiedenen Ländern zu sichern und contrahirte sehr bald mit Fabrikanten wegen der Einführung des Verfahrens. Dass die ersten Probeversuche auf den meisten Plätzen nicht zufriedenstellend waren, hatte nicht seinen Grund darin, dass das ganze Verfahren unentwickelt war, sondern es ist die Anhänglichkeit des Lohage an seiner Rothglühhitzetheorie gewesen, die denselben vermocht hat, die von der Gesellschaft delegirten Techniker, die der so sehr nöthigen Praxis entbehrten, gemäss dieser Lehre zu instruiren. So wurde denn, trotzdem Haspe das Gegentheil bewies, wieder bei Kirschrothglühhitze gepuddelt und die nothwendigen schlechten Resultate erfüllten die betreffenden Fabrikeigner mit Misstrauen gegen die Erfindung und bewirkten in den meisten Ländern die Aufhebung der stipulirten Verträge.

England war unstreitig der wichtigste Platz für die Erfindung und die Gesellschaft scheute keine Kosten, das Patent dort auszuführen. Ewald Riepe, als Ansässiger in England, wurde von der Compagnie beauftragt, das Patent auf seinen Namen zu nehmen und Geschäfte abzuschliessen, wodurch er in England die Stellung als Patenteigner erlangte und weshalb er zur Sicherstellung der Firma Lohage, Bremme & Comp. einen notariellen Revers unterzeichnete. Riepe's

Antheil an der Puddelstahlerfindung ist mithin kein anderer, als dass er Patentagent der ihn beauftragenden Gesellschaft war, und es ist durchaus unrichtig, dass man ihn in England als den Erfinder [1]) betrachtet, ein Irrthum, der mit der Zeit berichtigt werden wird. — Lohage und Riepe leiteten die ersten Probeversuche auf dem Werke zu Low Moor und brachten auch hier wieder ihre Kirschrothglühtheorie zur Geltung, wovon die Folge war, dass die Low Moor-Company die Sache als untauglich aufgab. Riepe gebraucht ausdrücklich in der Beschreibung zu dem Patente für Fabrikation von Puddelstahl in England (datirt vom 29. Januar 1850) die Bezeichnung „Kirschrothglühhitze" (*cherry red heat*), und nach dem bisher Gesagten ist es klar, dass er genau das meinte, was er sagte. Es ist zu natürlich, dass die wiederholten fehlgeschlagenen kostspieligen Versuche Spaltungen in der Gesellschaft Lohage, Bremme & Comp. hervorriefen, besonders da die Ursache des Misslingens ein so einseitiges Verfahren nach irrigen Ansichten war.

Da nun Riepe keine Erfolge in England erzielen konnte und das von ihm patentirte Verfahren allgemein als untauglich anerkannt wurde, so veranlasste Gustav Bremme sen., dass ein neues Patent (datirt vom 31. Januar 1854) in England nach seinem Verfahren: die Anwendung der Weissglühhitze oder der höchsten im Puddelofen erreichbaren Hitze genommen wurde. Das Geschäft von Thomas Firth & Sons in Sheffield fabricirte sehr bald bedeutende Quantitäten Puddelstahl nach Bremme's Verfahren, so dass alles Vorurtheil beseitigt wurde. Jetzt verfuhr nun Riepe folgendermaassen: Zunächst verkaufte er das Patent der Gesellschaft an Klein in London für 115 Pfd. Sterl., angeblich Schulden halber, weil Lohage, Bremme & Comp. sich nicht entschliessen konnten, weitere Auslagen für Riepe's Vertretung, die bereits über 1000 Pfd. Sterl. gekostet, zu machen. Von Klein kam das Patent in den Besitz von Jacob Meyer aus Bochum, der, nachdem er mit anderen englischen Firmen auf Grund dieses Patentes Geschäfte abgeschlossen, eine Klage gegen Thomas Firth & Sons einbrachte wegen Imitation seines Patentes. Riepe behauptete nachträglich, dass er nicht eigentlich Kirschrothglühhitze gemeint habe, sondern denjenigen Hitzgrad, der als Kirschroth erscheint, wenn man den Ofen so stellt, dass die Sonne durch die Arbeitsöffnung hineinscheint, in welchem Falle die höchste Hitze diese Färbung annimmt. — Meyer wurde mit seiner Klage abgewiesen; jedoch liess es das vom Gerichtshofe gefällte Urtheil dahingestellt, ob Bremme's Patent, welches unter dem Namen von R. A. Broomann (Patentagent in London) genommen war, den Vorzug habe,

---

1) Wie Percy (Iron and steel p. 793) es thut.

und da es eines bedeutenden Capitals bedurft hätte, die Gültigkeit von Bremme's Patent gegen Imitation zu schützen, so zog es G. Bremme sen. vor, dasselbe fallen zu lassen.

Seitdem nun überall der Puddlingsstahlprocess öffentliches Eigenthum geworden, ist die Anwendung desselben sehr ausgedehnt. Obgleich man in England verhältnissmässig wenig Puddelstahl verwendet, so hat man doch seit Einführung von Bremme's Verfahren gelernt, das englische Schmiedeeisen so zu verbessern, dass es als Feinkorneisen zu den meisten Zwecken als Convertireisen für Gussstahl tauglich ist, wofür man vorher nur schwedisches und anderes ausländisches Eisen gebrauchen konnte. Die Preise des Gussstahls sind dadurch um 30 bis 40 Proc. geringer geworden. Wenn auch der Puddelstahl bis jetzt nicht als fertiges Produkt dem Raffinir- und Gussstahl an die Seite gestellt werden kann, sondern, wie oben bemerkt, fast nur als Rohmaterial für Raffinir- und Gussstahl zur Anwendung kommt, so ist die Erfindung in der Eisenindustrie doch genugsam epochemachend gewesen, dass man nicht umhin kann, die Frage nach dem ersten Anreger dieses Verfahrens zu erörtern. Nach dem hier Gesagten wird man Gustav Bremme sen. aus Unna (Westphalen) als solchen anerkennen müssen. Nach den hier angeführten Thatsachen ist es nicht allein bewiesen, dass die ursprüngliche Idee des Erfinders die einzig richtige ist, sondern eine langjährige Praxis hat ergeben, dass je höher die Ofenhitze, bei welcher man den Stahlpuddelprocess durchführt, desto reiner, homogener und vollkommener das Produkt ausfällt. Es erfordert nicht geringe Umsicht und praktische Erfahrung von Seiten des Arbeiters, zunächst die Hitze im Ofen zu beurtheilen, weil sich dieselbe nach der Farbe im Ofen (d. i. roth oder weiss) nicht immer abschätzen lässt und der Sonnenschein im Ofen, wie oben bemerkt, sehr leicht zu Täuschungen führt; dann, um in Bezug auf Feuerung und Handhabung der Klappe des Kamins so zu verfahren, dass die grösstmöglichste Hitze auch erlangt werden kann. Es ist ferner von der grössten Wichtigkeit, dass die Masse auf dem Herde des Ofens durch und durch dieselbe Hitze habe, wie die oberen Partien, welche von der Flamme berührt werden. [1])

Da der Praktiker aus Erfahrung weiss:

---

1) Kalle (Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 147) bemerkt zu Bremme's Arbeit, dass, um das Gelingen der Puddelstahlfabrikation zu sichern, die Temperatur im Ofen erst dann zu erhöhen sei, wenn die Garung schon bis zu einem gewissen Grad fortgeschritten ist, um nun die Massen so dünnflüssig zu machen, dass die Metalltheilchen mit der Flamme, Schlacke, besonders aber mit einander in Berührung kommen, so dass eine Auflösung der entkohlten Partien in den kohlenstoffreicheren zu einer homogenen Masse möglich wird.

1) dass die Entkohlung oder die Wirkung der Flamme nur an der Oberfläche der Masse stattfindet;

2) dass je nach dem grösseren Gehalte an Kohlenstoff das Eisen schnell- und dünnflüssiger ist, und

3) die Schlacke, welche er mit dem Roheisen auf dem Herde hat, um so strengflüssiger sich zeigt, je garer oder eisenreicher sie ist, so wird er es bald als wichtig und nothwendig einsehen, das Roheisen mit der Schlacke vorsichtig erst auf dem Herde des Ofens flüssig werden zu lassen, ehe er die mechanische Arbeit beginnt. Hierdurch erwärmt er jedes Partikelchen der Masse, und die Ofenwände erhalten die nöthige Hitze. Zeigt es sich nämlich, dass beim Treiben der Masse grössere Eisentheile nicht eingeschmolzen sind, so kann man sicher darauf rechnen, dass dieselben roh bleiben und als Roheisen in den Stahl gehen. Um die Garung oder Entkohlung einzuleiten, ist es gewöhnlich nöthig, die Klappe des Kamins zu schliessen, wobei die Masse dickflüssiger wird und allmälig aufsteigt. Der Puddler muss jetzt genau den Zeitpunkt für das Oeffnen der Klappe abmessen, so dass die Masse Consistenz genug für weitere Garung behält und andererseits auch der Ofen und das Feuer nicht zu weit abgekühlt sind, um rasch genug den höchsten Hitzgrad wieder erlangen zu können. Es ist anzunehmen, dass, während das Roheisen und die Schlacke im flüssigen Zustande zusammen sind und besonders wenn die Schlacke eisenarm ist, diese dadurch der Garung entgegenwirkt, dass sie prädisponirend auf das Eisen wirkend, sich mit dem bei solcher Hitze oxydirenden Eisen verbindet und man hat so zur Einleitung der Garung kein anderes Mittel, als durch Klappenschluss und Aufgiessen von Wasser die Massen abzukühlen und dadurch der Einwirkung der Schlacke zu begegnen, bis durch die bei solcher niedern Temperatur vor sich gehende Entkohlung das Eisen strengflüssiger geworden, zu granuliren anfängt und so die Schlacke überhaupt nicht mehr hindernd einwirken kann. Da nun die Garung nur an der Oberfläche stattfindet, so ist es durchaus nöthig, dass das Gemenge von Schlacke und Eisen beweglich ist, damit die Eisentheilchen häufig genug an der Oberfläche abwechseln können. Daher je wärmer die Masse und je besser dieselbe vom Arbeiter aufgestört wird, desto gleichmässiger und reiner wird der Stahl, da dann Flamme und Schlacke auf die Unreinigkeit aller Theilchen zugleich öfter bei erhöhter Temperatur einwirken können und eben deshalb wird der Stahl auch eine grössere Homogenität erlangen. — Das allmälige Durchkommen eines feinen weissen Korns an der Oberfläche ist gewöhnlich ein guter Beweis, dass die Masse durch und durch gleichmässig erwärmt und die Hitze höher, als die Schweisshitze des Stahls ist. Der gute Erfolg des Processes ist dann als sicher anzusehen. — Da jetzt, wie es der Fall, wenn der Puddelstahlprocess das beste Resultat liefert,

die grösste Hitze im Ofen ist, so bleibt die Masse beinahe so lange dünnflüssig und steigt auf, bis das Roheisen zu Stahl reducirt ist, welchen Zustand der Puddler nach vorhergehenden Fällen beurtheilen kann, indem er die Zeit und die Regelmässigkeit, mit welcher der Process durch die einzelnen Stadien vorgegangen ist, in Anschlag bringt. Um nun die Masse zu Luppen ballen zu können, muss man die Klappe schliessen, damit die Temperatur bis auf die Schweisshitze des Stahls herabgestimmt werde und um gleichzeitig die weitere Einwirkung der Flamme so viel als möglich zu verhindern. In Folge dessen ballt sich nun der Stahl zu einzelnen Körnchen zusammen und saugt durch Capillarattraction die flüssige Schlacke in den Zwischenräumen auf, so dass man die Luppe, wenn sie unter den Hammer gebracht ist, mit einem mit Wasser gefüllten Schwamme vergleichen kann. Wollte man nun, wie Lohage und Riepe, die Kirschrothglühhitze anwenden, so ist zu erwarten, dass die Theilchen an der Oberfläche zu Stabeisen entkohlt sind, bevor sie durch andere Theilchen verdrängt werden. Diese so entkohlten Theilchen würden zusammenschweissen, andere wenig entkohlte Theilchen anziehen und so, Roheisen- und Schlackentheile einschliessend, grössere oder kleinere Klumpen bilden, die der Masse auf dem Herde ein ungeeignetes Aussehen geben. Bedenkt man nun, dass die auf den Erfolg des Puddlingstahlprocesses einwirkenden Factoren bestehen: aus der im Puddelofen erreichbaren Temperatur, die abhängig ist von der Construktion des Ofens und vom Brennmaterial, aus der mit dem Eisen eingegebenen Schlacke, der vom Roheisen eingeschlossenen Schlacke, dem angewandten Roheisen und aus noch vielen anderen, so wird man einsehen müssen, dass viel vom Urtheil, von den Fähigkeiten und vom guten Willen des Arbeiters abhängt. Dieser Umstand ist bisher noch ein grosses Hinderniss gegen die allgemeine Einführung des Stahlpuddelns in England gewesen. — Je höhere Hitze man im Puddelofen erzielt, mit desto grösserer Sicherheit kann auf guten Erfolg gerechnet werden. Findet z. B. der Stahlpuddler, dass er seinen Ofen nicht warm genug bekommen kann, so muss er nothwendig rohere oder eisenärmere Schlacke mit einsetzen, welche im Ofen flüssig wird. Da diese rohe Schlacke, wie oben erläutert, die Garung verhindert, so muss er zu Mitteln seine Zuflucht nehmen, welche die Garung einleiten, ohne aber die Garantie zu haben, die nöthige Hitze wieder erzielen zu können. Bei mangelnder Hitze wird das Produkt ein heterogenes Gemenge von Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen und eingeschlossener Schlacke sein. Die Schlacke, welche auf dem Herde mit dem Eisen flüssig wird und grösstentheils aus Eisensilikaten besteht, soll zunächst die Unreinigkeiten des Eisens aufnehmen und dann als Schutzmittel gegen die zu heftige und einseitige Einwirkung der Flamme dienen. Beim Eisenpuddeln, wo man

die Entkohlung bis nahe zur Endgrenze treiben will, wird man sehr bald, sobald die Masse schweissbar wird, die überflüssige Schlacke meistens abziehen, um die völlige Entkohlung zu sichern. Man hat sich vielfach bemüht, den etwaigen praktischen Mängeln des Stahlpuddelns durch Zusatz von Chemikalien abzuhelfen, hat aber dabei nicht bedacht, dass es für den Arbeiter unmöglich ist, diese hinlänglich mit der Masse zu vermengen, und somit konnte der Erfolg nicht vollständig sein. Der Verf. glaubt, dass, könnte man durch Anwendung einer besonderen Heizungsmethode eine grössere Hitze im Ofen erzielen, wie bisher (Siemens' Regeneratoröfen z. B. haben bislang noch keine allgemeinere Anwendung beim Puddeln gefunden), und dieselbe nach Belieben auf die zu puddelnde Masse wirken lassen, hierdurch schon ein besseres Resultat zu erzielen wäre. Ferner ist die mechanische Arbeit des Aufstörens mit der Hand ungenügend und nicht geeignet, etwaige Zusätze zur chemischen Einwirkung auf die Masse mit derselben hinreichend zu mengen. Es wird unzweifelhaft von den grössten Folgen für den Puddelstahl sein, wenn die mechanische Arbeit des Puddelns durch Dampfkraft auf vollkommenere Weise, als bisher geschehen, verrichtet werden könnte.

Lamiable[1]) cementirt Eisen, indem er Brucheisenstücke in ein mit Sägespänen gefülltes glattes eisernes Gefäss, welches mit Thon lutirt ist, bringt und dasselbe in angemessener Weise erhitzt. Der so erhaltene Stahl wird in einem verschlossenen eisernen Tiegel unter einer Decke von Sägespänen umgeschmolzen.

C. Peters[2]) suchte den Grund des Blasenwerfens beim Schweissen von Puddelstahl-, Feinkorn- und Eisenpaqueten zu ermitteln und nach Mitteln zur Verhütung dieses Uebelstandes. Nach seinen Versuchen sind die Blasen der Bleche ungeschweisste Stellen, die durch zwischengelagerte fremde Körper, namentlich durch Hammerschlag, Puddelschlacke und schlecht gefrischte Stellen veranlasst werden. C. Till fand in der Substanz einer Blase im gewalzten Kesselblech 7,93 Proc. Schmiedeschlacke, 76,67 Proc. Hammerschlag und 15,4 Proc. metallisches Eisen. Sobald nun in einer Blechplatte eine durch fremde Körper bewirkte ungeschweisste Stelle noch vorhanden ist, so besteht die Platte an dieser Stelle aus zwei verhältnissmässig dünnen, lose aufeinander liegenden Schichten, welche jede für sich den Temperaturen entsprechende Volumveränderungen erleiden. Die Blasenbildung zeigt sich dem Auge erst nach dem Walzen beim

1) Lamiable, Min. and smelt. Magazine 1864 III p. 173; Chem. Centralbl. 1864 p. 1053.
2) C. Peters, Zeitschritt des Vereines deutscher Ingenieure IX Heft 6 p. 370; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 338.



Erkalten, indem die dünne ungeschweisste Lage schneller erkaltet, als die übrigen Theile der Platte und durch das spätere Zusammenziehen dieser die schon erkaltete Lage, welche sich nicht mehr zusammenziehen kann, etwas gehoben und dadurch eine Blase gebildet wird. Bei der Oxydirbarkeit des Eisens wird der Blasenbildung, also einem unvollkommenen Schweissen entgegengewirkt durch möglichsten Schutz der oft aus 15 — 20 Lagen bestehenden Paquete vor Oxydation und die Entfernung der beim Erhitzen gebildeten Eisenoxyduloxydschicht [1]).

Hinsichtlich des ersteren Punktes ist die Construktion der Schweissöfen von Einfluss. Da jedoch wegen nicht auszuschliessenden Luftzutritts auch bei den besten Oefen grösseren Stücken nicht ohne gleichzeitige Oxydation Schweisshitze gegeben werden kann, so muss um so grösseres Gewicht auf die Reduktion und Abscheidung des gebildeten Hammerschlages gelegt werden, und gelingt diese je nach der Qualität der Luppen und der Schlacken mehr oder weniger vollständig. Ein gewisser Gehalt der Luppen an Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel verleiht denselben durch deren reducirende und schmelzende Einwirkung auf das beim Schweissen entstandene Eisenoxyduloxyd eine grössere Schweissbarkeit, welcher Vorzug mehr dem feinkörnigen, als dem sehnigen Eisen zukommt. Bei ersterem erzeugen sich auch rohere, leichtflüssigere Schlacken, welche beim Zängen vollständiger ausgepresst werden, als die zäheren Schlacken von sehnigem Eisen. Till empfiehlt zur Entfernung des beim Schweissen entstehenden Hammerschlags, zwischen die einzelnen Platten des Paquetes ein Gemenge von 1 Talg, $^1/_2$ Pech, $^1/_4$ Kochsalz und $^1/_4$ Salmiak zu bringen; auch streut man wol Borax oder Flussspath zwischen die Lagen. Durch öfteres Schweissen nimmt die Schweissbarkeit des Eisens ab, weil obige dieselbe befördernde Körper immer mehr entfernt werden und immer mehr Hammerschlag aufgenommen wird.

Der beste Prüfstein zur Beurtheilung einer guten Schweissung ist die saftige Schweisse, welche, insofern die früher erwähnten die Schweissbarkeit befördernden Umstände vorhanden sind, von einer guten Schweisshitze abhängt.

Eine ganz andere Ursache, als die vereinzelte Blasenbildung in Feinkorn- und Puddelstahlblechen, ist noch da, welche oft in so reichlichem Maasse auftritt, dass sie die Fabrikation von Blechen oft in Frage stellt. Der Grund hiervon liegt in rohen, ungefrischten Stellen des Luppeneisens und eingeschlossener Puddelschlacke. Solche noch ungare Luppen zeigen nicht nur beim Zängen, sondern auch noch

---

1) Vergl. Schafhäutl, Jahresbericht 1863 p. 81.

beim Schmieden der Paquete blaue Flämmchen in Folge einer noch fortdauernden Entfernung des hohen Kohlenstoffgehaltes. Feinkorneisen und Puddelstahl vertragen an und für sich keine so hohe Schweisshitze, wie Eisen, noch weniger aber noch ungare Luppen. Je geringer die Schweisshitze, um so weniger leicht lässt sich eingemengte Schlacke abscheiden. Die Entstehung solcher ungleichmässig gefrischten Luppen ist nicht immer in einer mangelhaften Führung des Puddeln begründet, sondern auch in dem Verhalten des Roheisens. Am wenigsten eignen sich zum gleichmässigen Garen im Puddelofen die grauen Roheisensorten; aber auch kohlenstoffarmes weisses, dick einschmelzendes, rasch garendes Eisen (z. B. luckiges Eisen) giebt wegen nicht vollständiger Ausscheidung der schwerflüssigen Schlacke Veranlassung zur Blasenbildung in daraus gefertigten Blechen. Nach Peters dauert die Gasbildung durch Einwirkung schlechtgefrischter auf gutgefrischte Theile einer Luppe noch fort, wenn die äusseren Schweissfugen des Paquetes bereits geschlossen sind, und auch hierdurch kann später eine Blasenbildung eintreten. Hoesch hält für räthlich, das Silicium, um die Bildung von kieselsaurem Eisenoxydul auf ein Minimum zu bringen, durch Hinzuziehung von Mangan beim Puddeln zu beseitigen, sei es durch Verwendung von Roheisensorten mit manganreicher Schlacke oder durch Zusätze nach dem Einschmelzen. Jedenfalls muss bei Fabrikation von Feinkorn und Puddelstahl auf die Roheisenmischung besondere Sorgfalt verwandt werden.

Zu ähnlichen Resultaten wie Peters sind O. Zobel[1]) und O. Schrader gekommen. Nach Ersterem sind Mittel zur Verhütung des Blasenwerfens: *a*) Eine gute Puddelofenconstruktion mit heissem Gange in möglichster Nähe des Hammers; zu rapides extensives Feuer thut der Gleichmässigkeit der Gare Eintrag. *b*) Sorgfältige Auswahl des Roheisens, womöglich mit Zusatz von manganhaltigem; Ausschliessung desjenigen vom Rohgang. *c*) Sorgfältige Ueberwachung der Puddelarbeit, namentlich vorsichtiges und mässiges Andicken des Roheisens, mühsames und lockeres Aufbrechen des Frischgutes mit der Spitze bei hoher Temperatur, Zuschläge zum Dünnflüssigmachen der Schlacke und Anfertigung kleiner Luppen. Zweckmässig dürfte es meist sein, die Puddler mit ihrem Lohne auch von dem aus ihrem Halbprodukt gefertigten Fabrikat, resp. von dem dabei fallenden Ausschuss abhängig zu machen. *d*) Kräftiger Zängehammer mit convexer und kleiner Bahn und schnelles Schmieden, Abhängigmachung der Hammerschmiede vom Fabrikate, daher Zurückweisung aller rohen Luppen ungezängt zum Ofen. *e*) Zusammen-

1) O. Zobel, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure IX p. 434; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 339.

setzung der Paquete aus möglichst schwach gewalzten Rohschienen so, dass sie mehr hoch als breit ausfallen. Sichtbar rohe Stücke dürfen nie in die Mitte des Paquetes kommen, grosse Luppenstücke sind möglichst zu vermeiden und diese oder die Paquete einer guten saftigen Schweisshitze zu unterwerfen. *f*) Beim Schweissen sind schmale und convexe Hammer- und Ambossbahnen erforderlich.

O. Schrader[1]) giebt folgende Mittel zur Blasenverhütung an: *a*) Gutes Schmelzen des Roheisens im Puddelofen, wobei es sich empfiehlt, im Cupoloofen umgeschmolzenes Roheisen dem Puddelofen flüssig zuzuführen. *b*) Gleichmässige Garung der Luppen bei hinreichend dünnflüssiger Schlacke und gute Ausschmiedung. *c*) Allmäliges Anwärmen im Schweissofen, wobei die Hitze der Gare des zu schweissenden Stoffes angemessen sein muss, d. h. um so geringer, je kohlenstoffreicher das Produkt. Die Paquete dürfen nicht unnöthig lange im Ofen grosser Hitze ausgesetzt sein.

Bei Gelegenheit der Auffindung vorstehender Mittel hat Schrader die chemischen Vorgänge beim Puddeln durch Analysen von in gewissen Zeiträumen genommenen Roheisen- und Schlackenproben, wie folgt, dargestellt:

α) *Roheisen.*

Nr.	Mangan.	Silicium.	Graphit.	Chem. gebund. Kohlenst.	Gesammtkohlenst.
1	6,721	1,260	2,154	2,246	4,400
2	1,434	0,050	1,577	2,823	4,400
3	1,227	0,030	1,235	3,165	4,400
4	0,909	Spr.	0,946	3,454	4,400
5	0,595	"	0,577	2,173	2,750
6	0,570	"	0,499	1,451	1,950
7	0,570	"	0,300	1,000	1,300

Nr. 1 Roheisenmischung. Nr. 2 Eisenprobe mit Schlacke. Nr. 2 gleichzeitig genommen. Nr. 3 desgl. mit Schlacke Nr. 3. Nr. 4 desgl. mit Schlacke Nr. 4. Nr. 5 desgl. mit Schlacke Nr. 5. Nr. 6 beim Beginnen des Luppenmachens genommen. Nr. 7 Probe vom gewalzten und gehärteten Rohluppenstab.

β) *Schlacken.*

Nr.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Kieselsäure.	Thonerde.	Kalk.
1	60,643	18,763	14,436	5,638	0,520
2	54,731	24,044	15,995	4,755	0,473
3	57,226	21,506	15,419	5,348	0,411
4	58,832	20,130	14,747	5,790	0,501
5	57,359	21,417	15,336	5,475	0,413
6	58,141	20,792	14,922	5,653	0,492
7	60,017	19,062	14,586	5,816	0,519

1) O. Schrader, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure IX p. 446; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 340.

Nr. 1 5 Minuten nach dem Herausbringen der Stahlluppen genommen. Nr. 2 nachdem der neue Satz geschmolzen und 1 Haken (Krotsche) gearbeitet, also Mischung der verschiedenen Eisensorten erfolgt war. Nr. 3 nach dem zweiten Haken. Nr. 4 nach dem vierten Haken. Nr. 5 als der Stahl anfing zusammenzugehen. Nr. 6 als mit dem Luppenmachen begonnen wurde. Nr. 7 nachdem die Luppen herausgebracht waren. Die Schlacken entsprechen der Formel: SiO_3, $nFeO + SiO_3, nMnO + Al_2O_3, 3SiO_3 + SiO_3, nCaO$.

Aus obigen Analysen ergiebt sich, dass Silicium und Mangan schon nach dem ersten Haken zum grössten Theil in die Schlacke gegangen sind; besonders angestellte Versuche bestätigen, dass die Entkieselung dem Mangan zu danken ist. Im weitern Verlauf des Puddelns geht der Siliciumgehalt bis Spur, der Mangangehalt bis 0,57 Proc. herab. In den Proben 1 — 4 geht der Graphit von 2,154 auf 0,946 Proc. herab, während der Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff von 2,246 auf 3,454 Proc. steigt, durch Umwandlung des Graphits in chem. gebundenen Kohlenstoff. Dass beim Erkalten der Proben 2 und 4 sich immer weniger Graphit ausschied, scheint zu beweisen, dass die Fähigkeit des Eisens, Kohle gelöst zu halten, bei zunehmender Reinheit zunimmt, woraus es sich erklärt, dass die kieselreichen Eisensorten immer grau sind. Nach beendetem Gehen der Masse fand noch fortwährend Entkohlung, selbst noch beim Schmieden der Luppen statt. Obgleich das Roheisen Schwefel, Phosphor etc. nur in unschädlichen Mengen und der Rohstahl gar nichts davon enthielt, so wurde doch beim Schweissen dieses Stahls öfters Blasenbildung wahrgenommen.

IV. Heutiger Zustand der Stahlindustrie.

Die grossen Industrieausstellungen zu London (1851 und 1862) und Paris (1855) haben die enormen Fortschritte in der Stahlfabrikation seit etwa 25 Jahren klar gemacht. Die grossen und staunenswerthen Erfolge lassen sich in folgenden zwei Punkten zusammenfassen:

1) Für einen bedeutenden Theil der jetzigen Stahlfabrikation tritt als bezeichnend das Streben nach massenhafter und wohlfeiler Produktion solchen Stahls auf, welcher — in Folge grösserer Festigkeit und geringerer Abnutzbarkeit — vortheilhaft als Ersatz des Schmiedeeisens und der Bronze zu grossen Objecten verwendet werden kann, keineswegs aber zu feineren Arbeiten ohne weiteres eine gleiche Brauchbarkeit besitzt. Es braucht in dieser Hinsicht nur an die Kanonen,

die Eisenbahnschienen, die Thurmglocken, die Wellbäume für Dampfboote u. s. w. erinnert zu werden, welche in Menge schon aus Stahl hergestellt werden. Auf vorzügliche Güte des Stahls wird Verzicht geleistet, daher die steigende Ausdehnung der Fabrikation von Puddelstahl auf Kosten der Schmelz- und Rohstahlbereitung und in der Gussstahlfabrikation, die besonders zur Erzeugung eines Massestahls von homogener Beschaffenheit geeignet ist, die Einführung von Methoden, welche auf die directe Verwendung des Roheisens (nach den Verfahren von Bessemer und Uchatius), ja selbst auf die der Eisenerze (nach den Vorschlägen von Chenot und Gurlt) sich stützen [1]).

2) Ein neues, äusserst schätzbares Material ist der Stahlindustrie in dem zähen Massen- oder Maschinengussstahl geworden, welcher zu verhältnissmässig niedrigen Preisen dargestellt, Anwendungen gestattet, zu dem man früher nur Schmiedeeisen nahm. In diese Kategorie gehörige Stahlsorten sind der Krupp'sche Maschinengussstahl, der Bessemerstahl, so wie jene Stahlsorten, welche man durch Zusammenschmelzen von Roheisen oder Schmiedeeisen oder mit Eisenoxyd darstellt. Wie es scheint, wird der Gussstahl das Schmiedeeisen im Maschinenbau verdrängen, sich an die Stelle des kohlenstoffreicheren harten oder Werkzeugstahles setzen, sofern es sich um Artikel handelt, welche der künstlichen Härtung nicht bedürfen. Diese Umwälzung, welche der Stahlindustrie einen total veränderten Charakter verleiht, ist bereits in bedeutendem Grade fortgeschritten und entwickelt sich täglich mehr.

Die jährliche Stahlproduktion in Europa lässt sich auf 3,485,000 Zollcentner (à 50 Kilogr.) schätzen, davon kommen auf

Grossbritannien	1,425,000
Frankreich	600,000
Belgien	80,000
Preussen	665,000
Uebriger Zollverein	35,000
Oesterreich	425,000
Schweden	130,000
Russland	100,000
Italien	15,000
Spanien	10,000
	3,485,000 Centner.

Von den 665,000 Centner Stahl, welche (1864) Preussen producirte, kommen auf

1) Theilweise nach Karmarsch, Deutsche Vierteljahrsschrift 1865, 2. Heft p. 58—112.

Westphalen	500,000
Rheinprovinz	150,000
Schlesien	10,000
Sachsen	5,000
	665,000 Centner

und von den 425,000 Centnern der Produktion Oesterreichs über 200,000 Centner auf Steiermark, 50,000 Centner auf Oesterreich, 50,000 Ctr. auf Krain, Salzburg und Tyrol, 40,000 Centner auf Kärnten, 40,000 Centner auf Mähren und Schlesien. Der Rest vertheilt sich auf Böhmen, Ungarn, Siebenbürgen und Venetien.

Silber.

Ueber den Einfluss des Pattinsonirens[1]) auf die Schmelzarbeiten zur Altenauer Hütte auf dem Oberharze berichtet J. Fehres[2]): Im Jahre 1861—62 betrug beim Pattinsoniren der Verlust an Silber 1,7 Proc., an Blei 3,24 Proc., während nach langjähriger Erfahrung der Bleiverlust beim directen Abtreiben der Werke und Frischen der Glätte 9 Proc. beträgt, der Silberverlust sich ziemlich gleich dem beim Pattinsoniren stellt. Der Gesammtaufwand an Material beträgt pro 100 Ctr. pattinsonirtes Werkblei 30,26 Thlr., beim frühern directen Abtreiben und Frischen nur 17,9 Thlr., die Arbeitslöhne im ersten Falle 16,32 Thlr., im zweiten 7,94 Thlr., die Unterhaltungskosten für Gezäh resp. 16,9 Ngr. und 2,9 Ngr., die jährlichen Unterhaltungskosten der Apparate 1,73 Thlr. und 1,63 Thlr., daher der gesammte Kostenaufwand pro 100 Ctr. verarbeiteter Werke resp. 49,21 Thlr. und 27,55 Thlr., also Mehrausgabe beim Pattinsoniren 21,66 Thlr. Diese wurde aber durch das Mehrausbringen von 5³/₄ Proc. Blei nicht blos gedeckt, sondern es wurde dadurch noch ein Gewinn von 11,75 Thlr. pro 100 Ctr. Werke erzielt. Das beim Pattinsoniren erhaltene Blei ist reiner als das beim directen Abtreiben und Glättefrischen erhaltene. Im Zusammenhange mit dem geringern Bleiverluste beim Pattinsoniren steht auch die Verminderung der schädlichen Wirkung der Bleidämpfe auf den thierischen und pflanzlichen Organismus. In der That sind der Krankheiten der Arbeiter neuerdings weniger geworden.

Ad. Carnot[3]) schildert das auf den Freiberger Hütten angewendete Pattinsoniren. Man verarbeitet dort reichere Bleie (mit 600—700 Grm. in 100 Kilogr.), als auf den meisten anderen

1) Jahresbericht 1858 p. 59; 1859 p. 90; 1862 p. 168, 174 und 176; 1864 p. 98.
2) J. Fehres, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 16.
3) Ad. Carnot, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 423.

Hütten und setzt dabei die ärmeren mit 40—60 Grm. vom Glättefrischen solchen Bleien zu, welche man beim Pattinsoniren auf einen gleichen Gehalt gebracht hat. Für die genannten reichen Bleie eignet sich die Drittelmethode der Krystallisation, weil die Anzahl Schöpfungen dabei geringer ist, als sie nach der Achtelmethode sein würde. Entsprechend dem Gehalte des Werkbleies und dem erzielten Grade der Anreicherung erfordert die Drittelmethode nach bekannten Formeln zu Freiberg 13 bis 14 Operationen (11—12 zum Entarmen und 2 zum Anreichern), während die Achtelmethode 17—18 Operationen (16—17 zum Entarmen und 1 zum Anreichern) verlangen würde.

Rössler[1]) beschreibt ein Verfahren, Gegenstände aus Kupfer, Messing, Neusilber, sowie schadhafte Stellen von versilberten Objecten (ohne Batterie) zu versilbern. Man bedient sich hierzu einer Lösung von Kaliumsilbercyanür. Beim Gebrauche bestreicht man damit die zu versilbernden Gegenstände oder Stellen und bestreut sie gleichzeitig mit etwas oxydfreier Zinkfeile (oder Zinkrauch der Zinkhütten d. Red.), die man mittelst eines Pinsels oder einer kleinen Bürste darauf verreibt; augenblicklich sieht man dann die so behandelten Gegenstände oder Stellen mit einer zwar schwachen aber hinlänglich dauerhaften Silberschicht sich bekleiden. Man hat nun nichts weiter zu thun, als sie in einem zweiten und dritten Gefässe mit destillirtem Wasser abzuspülen und mit einem leinenen Tuche sorgfältig abzutrocknen. Die von den Gegenständen abgespülte Zinkfeile sammelt und trocknet man zu fernerem Gebrauche, oder zur Wiedergewinnung des daran haftenden Silbers, indem man sie mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei unlösliches Chlorsilber zurückbleibt. Kupferne und messingene Gegenstände nehmen übrigens schon durch blosses Einreiben mit der genannten Silbersolution eine weisse Farbe an, allein diese Versilberung bietet bei weitem nicht die Dauerhaftigkeit, wie das eben beschriebene Verfahren, dem, wenngleich ohne Zuhülfenahme einer eigentlichen Batterie, dennoch die Wirkung der galvanischen Elektricität zu Grunde liegt. Das Verfahren eignet sich besonders zum Versilbern von kupfernen Medaillen und schadhaft gewordenen plattirten Geräthschaften; von ersteren muss selbstverständlich vor der Versilberung zunächst jede Spur von Kupferoxyd mittelst verdünnter Salzsäure entfernt werden, um ein festes Anhaften des Silbers zu bewirken. Eisen lässt sich ebenfalls auf die angegebene Weise mittelst Kaliumkupfercyanürlösung verkupfern und hierauf dann mit der Silbersolution versilbern. Da Cyankalium und die cyankalium-

1) Rössler, Polyt. Notizbl. 1865 p. 242; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 327; Dingl. Journ. CLXXVII p. 394; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 554.

haltige Silbersolution, auf Wunden und lädirte Stellen der Haut gebracht, bekanntlich giftig wirkt, so muss man bei Ausübung vorstehender Verfahrungsweisen die nöthige Vorsicht nicht ausser Acht lassen und ausserdem auch darauf sehen, dass die mit den genannten Lösungen in Berührung gekommenen Gegenstände stets auf's sorgfältigste gereinigt werden.

Rössler[1]) empfiehlt zum Reinigen gelb oder schwarz angelaufener Silberobjecte die Anwendung einer verdünnten Lösung von Cyankalium.

Gold.

A. Terreil[2]) fand bei der Analyse von gediegenem Gold aus dem Königreich Siam, von denen die eine Probe aus Blättchen (a), die andere aus Körnern (b) bestand:

	(a)	(b)
Gold	88,57	90,89
Silber	6,45	8,98
Kupfer	1,42	Spuren
Eisen	Spuren	„
Kieselerde	3,33	„
	99,77	99,87

Kloos[3]) schildert das Vorkommen und die Gewinnung des Goldes in Borneo.

M. von Lill[4]) giebt Beiträge zur Theorie der Goldextraction mittelst unterschwefligsauren Salzen[5]) und weist durch Versuche nach, dass sich beim chlorirenden Rösten Goldchlorid bildet, dieses bei steigender Temperatur in Chlorür sich verwandelt und als solches mit unterschwefligsauren Salzen (Kalk, Natron) ein lösliches Doppelsalz von unterschwefligsaurem Goldoxydul-Natron (Kalk) bildet (nach Fordos und Gélis = $AuO, S_2O_2 + 3NaO, S_2O_2 + 4HO$). Damit sich aus dem Goldchlorür beim Rösten kein metallisches Gold ausscheidet, darf in der letzten Periode der Röstung die Temperatur nicht zu sehr gesteigert werden und es muss

1) Rössler, Gewerbebl. für das Grossherzogth. Hessen 1865 p. 352; Polyt. Notizbl. 1865 p. 241; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 376; Dingl. Journ. CLXXVII p. 393; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 552; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1370.

2) A. Terreil, Bullet. de la société chim. 1865 I Janvier p. 28.

3) Kloos, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 283, 317.

4) M. von Lill, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1865 Nr. 6; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 212; Dingl. Journ. CLXXVII p. 169; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1512.

5) Jahresbericht 1864 p. 109.

überschüssiges, aus Kochsalz und leicht zersetzbaren schwefelsauren Metalloxyden sich entwickelndes Chlor vorhanden sein. Da Goldchlorür, in kaltem Wasser unlöslich, durch dieses im Dunkeln langsam, durch heisses Wasser aber sogleich in Goldchlorid und metallisches Gold umgewandelt wird, so kann eine Behandlung des Röstgutes mit Wasser, wie beim Kiss'schen Process, vor der Extraction mit unterschwefligsaurem Salz die Entgoldung vermindern. Die äusserst feine Vertheilung des Goldchlorürs in den dasselbe umhüllenden Erzpartikeln oder Gangarten oder die Bildung eines Doppelsalzes von NaCl, AuCl, welches namentlich bei Abschluss von Luft anhaltendes Rothglühen ohne Zersetzung aushält, können hinsichtlich der Zerlegung des während der Röstung gebildeten Goldchlorürs günstig wirken.

Crookes[1]) suchte das Verfahren beim Amalgamiren des Goldes zu verbessern. Bei der Extraction des Goldes und Silbers durch Amalgamation bietet das sogenannte „Krankwerden" und „Zerstäuben" oder „Sichzerschlagen" eine Schwierigkeit dar. Der Verf. hat gefunden, dass ein Zusatz von $^1/_{20000}$ Natrium zum Quecksilber dieses Zerreiben verhütet. Versuche, welche von Thomas Belt in dieser Beziehung angestellt worden sind, haben folgendes Resultat ergeben: α) Durch Zusatz einer geringen Menge von Natriumamalgam zu gewöhnlichem Quecksilber wurde die Verwandtschaft des letzteren zum Golde bedeutend vermehrt, so dass das Gold beim Eintauchen in das Quecksilber sich sofort mit letzterem bedeckte, wogegen es sich mit Quecksilber, welchem kein Natrium zugesetzt war, nur langsam und schwierig amalgamiren liess. β) Gestäubtes Quecksilber floss auf Zusatz von ganz wenig Natriumamalgam augenblicklich zu einer grösseren Kugel zusammen. γ) Als Eisenkies, dann Magnetkies und darauf Kupferkies mit Natriumamalgam zusammengerieben ward, wurden diese Mineralien zersetzt und auf Zusatz von Wasser schied sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen aus. δ) Nachfolgende Erze wurden mit Natriumamalgam zusammengerieben und gaben die anzuführenden Resultate: a) Arsenkies ward zersetzt; es bildete sich Arsenamalgam. — b) Bleiglanz wurde unter Bildung von Bleiamalgam und — c) Blende unter Bildung von Zinkamalgam zersetzt. — d) Auch Bleigätte und Bleiweiss wurden unter Bildung von Bleiamalgam zersetzt. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass Natriumamalgam sowol auf Oxyde, als auf Sulphurete energisch einwirkt und sie reducirt, und da das Krankwerden und Zerstäuben des Quecksilbers

1) Crookes, Scientific American 1865 July 29; Dingl. Journ. CLXXVII p. 476; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 424; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 378 und 408; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1512; Chem. Centralbl. 1865 p. 1071.

der allgemeinen Annahme nach von der Entstehung von Quecksilberoxydul und Quecksilbersubsulphuret bedingt wird, so besteht der günstige Einfluss eines Zusatzes von jenem Amalgam zu zerstäubtem Quecksilber aller Wahrscheinlichkeit nach in der Reduktion der letztgenannten Verbindungen. Wird aber das Natrium im Ueberschuss zugesetzt, so greift es, nachdem es jene Wirkung ausgeübt, die Erze der „unedlen" Metalle an und bildet mit mehreren derselben Amalgame, indem dann das Quecksilber an diese Metalle tritt, wodurch seine Wirkung auf das Silber und das Gold sehr beeinträchtigt wird. Enthält das der Amalgamation unterworfene Erz Arsenkies, so schwimmt das durch die Einwirkung des überschüssigen Natriums gebildete Arsenamalgam an der Oberfläche des Quecksilbers und verhindert, dass das Gold mit dem letzteren in Berührung kommt. Daraus folgt die Nothwendigkeit, nur so viel Natrium zuzusetzen, dass alles „mineralisirte" Quecksilber reducirt und in wirksamem Zustande erhalten wird. Diese Quantität, sowie die Dauer seiner Wirksamkeit ist bei verschiedenen Erzen verschieden, da manche Mineralien auf das Quecksilber stärker und rascher „krankmachend" und zerstäubend wirken, als andere.

H. Jackson und W. A. Ott[1]) geben eine Beschreibung eines Verfahrens der Goldextraction aus Kiesen und anderen goldarmen Erzen. Unter den neuern Methoden der Extraction des Goldes steht unstreitig Plattner's[2]) Verfahren oben an. In Amerika ist dagegen fast überall der Amalgamationsprocess in Anwendung, und jede bewährte Verbesserung desselben ist dort eingeführt worden, weshalb man wol mit Recht behaupten kann, dass dieser Process einen Standpunkt erreicht hat, auf welchem noch bessere Resultate nicht zu erwarten sind. Obgleich seit vielen Jahren wol gekannt und in grosser Ausdehnung angewendet, ist die Amalgamation doch nicht frei von grossen Mängeln, welche in Bezug auf Kostenersparniss wol niemals beseitigt werden können. Dies ist auch allgemein anerkannt, und der Amalgamationsprocess würde wahrscheinlich schon gänzlich aufgegeben worden sein, wenn ein praktischeres und vortheilhafteres Verfahren zur Entgoldung der Erze bekannt wäre. Zur Behandlung armer Golderze lässt sich die Amalgamation nicht mit Vortheil anwenden, indem in Folge der feinen Zertheilung des Goldes nur eine sehr unvollkommene Berührung dieses Metalles mit dem Quecksilber, somit eine nur sehr unvollständige Amalgamirung möglich ist. Durch zahlreiche Untersuchungen und

1) H. Jackson und W. A. Ott, Journ. of the Franklin Institute 1865 July p. 26; Dingl. Journ. CLXXVII p. 211.

2) Jahresbericht 1860 p. 95; 1861 p. 89 und 91; 1863 p. 145; 1864 p. 108.

Proben ist die Unmöglichkeit dargethan worden, diese Uebelstände zu vermeiden, selbst wenn die einzelnen Operationen des Processes mit der genauesten Sorgfalt ausgeführt werden.

Aus diesen Gründen empfahl Plattner die Anwendung von Chlor zur Gewinnung des Goldes aus seinen Erzen. Dieses Verfahren wurde im Grossen bekanntlich zuerst zu Reichenstein in Schlesien angewendet, wo ausserordentlich grosse Mengen Rückstände von der Verhüttung von Arsenerzen, sogenannte Arsenabbrände, seit Jahrhunderten sich angehäuft hatten. Obgleich diese Abbrände ausserordentlich goldarm und zur Verarbeitung mit Anwendung irgend eines anderen bekannten Mittels durchaus nicht geeignet sind, so werden dieselben jetzt doch mittelst Chlor mit nicht unbedeutendem Vortheile auf Gold verhüttet. Aehnliche befriedigende Resultate hat man zu Schemnitz und Schmöllnitz in Ungarn, sowie an noch mehreren anderen Orten erhalten, wo ganze Berge von früher als werthlos über die Halde gestürzten. Rückständen von Neuem in Arbeit genommen und auf jede Spur von Gold zugutegemacht werden.

Plattner gelangte bald zu dem Schlusse, dass das von ihm angegebene Verfahren zur Zugutemachung natürlicher, vorher hüttenmännisch noch nicht behandelter Erze, — namentlich solcher, die das Gold in mineralisirtem oder vererztem Zustande enthalten — einer Abänderung oder Verbesserung bedürfe; allein er wurde durch seinen Tod an der weiteren Verfolgung seiner Pläne gehindert. Seitdem hat sich Niemand damit abgegeben, den Goldscheidungsprocess zur Zugutemachung natürlicher Golderze anzuwenden, weil göldische Erze in Europa verhältnissmässig selten sind. Zur Erklärung der Mängel dieses Processes ist es zunächst erforderlich, auf einige Details einzugehen.

Die Erze müssen bekanntlich vor ihrer Behandlung mit Chlor aufbereitet und ebenso fein gepulvert werden, wie die zur Amalgamation bestimmten. Schwefelhaltige Erze müssen überdiess geröstet werden, bis alle ausser dem Golde vorhandenen Metalle auf ihre höchste Oxydationsstufe gebracht sind, indem in diesem Zustande das Chlor nur sehr wenig auf sie einwirkt und das Gold beinahe allein in Lösung geht. Das so vorbereitete Erz kommt in irdene oder in hölzerne mit Blei ausgefütterte Gefässe und dann wird Chlorgas durch dasselbe geleitet, bis es gänzlich damit imprägnirt ist [1]). Darauf wird die Masse mit luuwarmem Wasser übergossen; die dadurch entstandene Goldlösung wird nach dem Filtriren mittelst Schwefelwasserstoffgas gefällt und

1) Wenn man nicht Calvert's Modification (Jahresber. 1864 p. 108) vorzieht, nach welcher das Chlorgas in der Flüssigkeit resp. Masse selbst entwickelt wird. D Red.

der auf diese Weise erhaltene, aus Schwefelgold und anderen Schwefelmetallen bestehende Niederschlag in Königswasser aufgelöst. Durch Zusatz von Eisenvitriol wird das Gold in metallischem, fein zertheiltem, ganz silber- und kupferfreiem Zustande niedergeschlagen und kann nun, nach gehörigem Auswaschen, direct zum Regulus zusammengeschmolzen werden. Diese Methode ist vollkommen geeignet zur Entgoldung von goldführendem, das Gold sehr fein vertheilt enthaltendem Quarze, sowie von Erzen welche nur sehr wenig Schwefelmetalle führen, somit also keiner vollständigen kostspieligen Röstarbeit bedürfen. Auch zur Entgoldung von Rückständen und Abbränden ist das Verfahren durchaus passend, wenngleich der vom Erfinder empfohlene Apparat die Ausführung nur in kleinem Maassstabe zulässt. Bei der Behandlung der an Schwefelmetallen reichen Erze dagegen, wie z. B. der amerikanischen vom Colorado, stellen sich der Anwendung dieses Extractionsverfahrens zwei wesentliche Uebelstände entgegen, nämlich: 1) es ist ein Ueberschuss an Chlor nöthig und 2) die Erze werden selten vollständig entgoldet, so dass die Rückstände fast immer noch goldhaltig sich zeigen.

Fasst man diese Hindernisse näher in's Auge, so findet man, dass es die billigste Art des Chlorirens sein würde, wenn man blos die zur Auflösung des gesammten Goldgehaltes in einem bestimmten Erze erforderliche Chlormenge anwenden könnte. Dies ist aber vielleicht niemals der Fall und es wird stets weit mehr Chlor nöthig sein, indem das fein zertheilte Erz, namentlich die in demselben vorhandenen Oxyde, das Gas absorbiren, ohne es chemisch zu binden. Bei Plattner's Entgoldungsverfahren geht eine bedeutende Menge Chlorgas verloren, und demzufolge müssen sich die Hüttenkosten um so mehr steigern, je grösser das Absorptionsvermögen des Erzes für dieses Gas ist und je höher die zur Darstellung des letzteren erforderlichen Säuren und anderen Materialien, im Preise stehen. Wenn auch dieser Uebelstand nicht ganz zu beseitigen ist, so ist diess doch theilweise nach einer Methode möglich, hinsichtlich deren die Verf. bemerken, dass sie durch Anwendung eines besonderen Entschwefelungsverfahrens fast die Hälfte von der auf den Reichensteiner Werken erforderlichen Chlormenge ersparen. Auf diesem Punkte beruht der erste Vorzug der neuen Entgoldungsmethode. Plattner's Goldextractions-Verfahren leidet aber an einem anderen Uebelstande. In Folge eines unvollständigen Abröstens und der Gegenwart basischer Salze und Oxysulfurete können Verbindungen von Chlor und Schwefel entstehen, welche zu einer secundären Zersetzung Anlass geben und auf das bereits gebildete Chlorgold wirken, so dass sich eine der vorhandenen Schwefelmenge proportionale Quantität Gold ausscheidet und auf diese Weise für den Process verloren geht. Das beste Mittel zur Beseitigung dieses Uebel-

standes würde unzweifelhaft ein vollständiges, bis zur Entfernung jeder Spur von Schwefel getriebenes Abrösten sein; wer aber mit den dabei in der Praxis, namentlich bei der Behandlung von Kupferkies sich entgegenstellenden Schwierigkeiten vertraut ist, wird auf dieses Mittel verzichten.

Bei dem neuen von dem Verf. vorgeschlagenen Entgoldungsverfahren vermeidet man die Abscheidung von Gold in einer von der beschriebenen abweichenden Weise, indem sie unterchlorige Säure anstatt des Chlors anwenden und das Erz den Einwirkungen dieses Gases aussetzen. Kommt die gasförmige unterchlorige Säure mit den im Erze zurückgebliebenen Schwefelverbindungen in Berührung, so zerfällt sie in ihre Bestandtheile, indem ihr Sauerstoff sich mit dem Schwefel zur höchsten Oxydationsstufe verbindet, während das frei gewordene Chlor an das Gold tritt. Durch die Anwendung der unterchlorigen Säure zum Entgolden erreicht man zwei Vortheile, nämlich: 1) die Bildung nachtheilig wirkender Verbindungen wird mittelst der oxydirenden Einwirkung des frei werdenden Sauerstoffs gänzlich vermieden; 2) das Chlor wirkt im Moment des Freiwerdens (also wie bei Calvert's Verfahren. d. Red.), in welchem es den höchsten Grad der chemischen Verwandtschaft besitzt. In Folge dieses äusserst vortheilhaften Umstandes ist das neue Verfahren — abgesehen davon, dass dadurch der Gang der Operation bedeutend beschleunigt wird — sowol zur Entgoldung von Erzen anwendbar, welche das Gold in sehr fein zertheilten Partikelchen enthalten, als auch von solchen, in denen es in weniger feinen Theilen eingesprengt ist. Die neue Methode erfordert, gleich allen übrigen Entgoldungsmethoden, eine vollständige Pulverisirung, dann ein tüchtiges Abrösten, wenn die Erze Schwefel enthalten. Bei einem etwaigen Kupfergehalt der Erze dürfte es räthlich sein, dieselben zu rösten, die dabei gebildeten Kupfersalze mit Wasser auszuziehen und das Kupfer auf geeignete Weise niederzuschlagen. In beiden Fällen kann man dann sogleich zur Behandlung mit unterchloriger Säure übergehen. Zunächst fragt es sich, ob dieses Gas billig genug geliefert werden kann. Gegenüber den enormen Massen desselben, die zur Fabrikation von Bleichsalzen, namentlich von Chlorkalk [1]) jährlich dargestellt werden, kann man diese Frage zuversichtlich bejahen. Zu dem vorliegenden Zwecke hat man keine anderen Localitäten, keine anderen Apparate nöthig, als die zur Fabrikation der erwähnten Präparate erforderlichen, mit Ausnahme einer Bleire-

---

1) Die Urheber des neuen Verfahrens sind sich, nach dem Wortlaut der Beschreibung zu schliessen, nicht ganz klar über den Unterschied zwischen Chlor und unterchloriger Säure. Wenigstens ist nicht zu ersehen, dass zur Entgoldung in der That „unterchlorige Säure" angewendet wird!

D. Red

torte, welche zwischen dem Chlorentwickelungsapparate und dem zur Aufbewahrung der Erze dienenden Gebäude aufgestellt und mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron gefüllt wird. Auf diesem Wege erhält man feine unterchlorige Säure. Der Chlorgenerator erheischt, im Verhältniss zu der Imprägnirungskammer, kleinere Dimensionen, als der zur Chlorkalkfabrikation erforderliche Entwickelungsapparat. Die Imprägnirungskammer ist aus Kieselsandstein oder Backsteinen aufgeführt und mehr hoch als breit. Auf ihrer Innenseite muss sie mit Asphalt imprägnirt werden. In den Längsseiten werden 8 bis 10 Fuss lange und 2 Fuss breite Breter in horizontaler Lage so übereinander angebracht, dass sie Fächer von ungefähr 4 Zoll Höhe bilden, welche zur Aufnahme des Erzes dienen. In der Mitte dieser Kammer bleibt ein schmaler Gang; durch zwei Fenster in ihren Wänden lässt sich der Verlauf des Processes überwachen und eine Thür an einer der schmalen Seiten gestattet den Zutritt zu dem Raume. Ist die Imprägnirung vollendet, so beobachtet man an den Fenstern ein grün gefärbtes Gas; dann wird die bisher fest verschlossen gewesene Thür geöffnet, um dem Gase Ausgang zu verschaffen und hernach das Erz austragen zu können.

Die nächstfolgende Operation, die Extraction, wird entweder durch Centrifugiren oder durch eine hydraulische Presse, unter Anwendung von Wasser, bewirkt. Auf diese Weise erhält man eine concentrirte Lauge, aus welcher das Gold entweder direct durch schwefelsaures Eisenoxydul, oder durch Behandlung zuerst mit Schwefelwasserstoffgas und dann mit schwefelsaurem Eisenoxydul niedergeschlagen wird. Beide Operationen sind einfach und erfordern keinen besonderen oder kostspieligen Apparat. Im Vergleiche mit dem Amalgamationsverfahren und in Anbetracht, dass die Kosten der Errichtung einer solchen Anlage ebenso hoch wie für die Anwendung der neuen Methode sind, bietet das im Vorstehenden beschriebene ausser den bereits angeführten Vortheilen noch folgende dar: 1) der Werth der bei den verschiedenen Operationen ganz verloren gehenden Materialien ist weit geringer, insofern dieselben weit billiger sind, als das Quecksilber; 2) der durch das Abdestilliren des Quecksilbers verursachte bedeutende Aufwand an Brennmaterial fällt ganz weg; 3) das Reinigen des extrahirten Goldes ist überflüssig, da aus der Goldchloridlösung reines Gold gefällt wird; 4) bei dem neuen Verfahren findet kein nachtheiliger Einfluss auf die Gesundheit der Arbeiter statt.

Kupfer.

Antiker Kupferguss[1]). Bei dem Baue der *Great-East-India-Eisenbahn* wurde in den Ruinen eines grossen Tempels bei Sooltangunge am Ganges eine 7 1/2 Fuss hohe Buddhastatue gut erhalten gefunden, die der ersten Periode der Buddhareligion zugeschrieben wird, also circa 2500 Jahre alt sein würde. Sie ist über einen Kern gegossen, der für die Arme durch eine kleine Eisenstange verstärkt war. Das Metall zeigte im frischen Bruche eine dunkle Kupferfarbe und hatte bei 14° C. ein spec. Gewicht von 8,29. Die Analyse ergab keine Spur von Zinn, Zink, Blei, Antimon oder Wismuth, dagegen

Kupfer	91,502
Eisen	7,591
Silber	0,021
Gold	0,005
Nickel und Mangan	Spuren
Arsen	0,079
Schwefel	0,510
Unlösliche Schlacke	0,292
	100,00

Danach scheint die Statue direct aus unraffinirtem Kupfer gegossen zu sein und würde also auf eine sehr frühe Kunstperiode hindeuten.

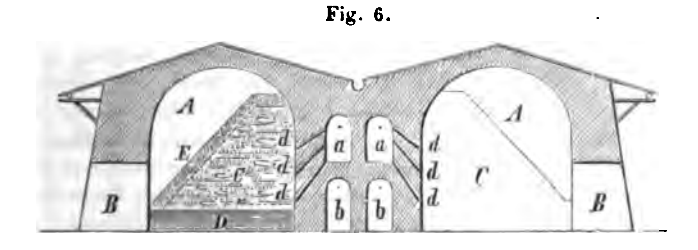
Cazotte[2]) giebt Notizen über die Kupferindustrie in Chile. Das Kupfer findet sich dort in allen Formen im Ueberfluss unter den Mineralschätzen der Cordilleren neben Gold, Silber, Kobalt, Blei und Eisen in Ablagerungen, welche die immense Erstreckung von etwa 7000 Kilometer haben, vom Cap Froward bis zum Isthmus von Darien. In Chili, Bolivia, Peru und anderen Theilen des spanischen Amerikas kommt es gediegen, geschwefelt, oxydirt und gesäuert vor, auch in Verbindung mit Arsen und Antimon. In den Provinzen Santiago und Valparaiso finden sich die Kupfererze (Kupferkies, Kupferglanz, Fahlerz, kohlensaures Kupferoxyd, Kupferindig, Rothkupfererz und verschiedene Silicate) auf Gängen in der Nachbarschaft von Syenitgesteinen und in der untern Partie der metamorphosirten Gesteine. Auch in der Provinz Coquimbo, namentlich an den Küsten sind reiche Kupferablagerungen vorhanden, namentlich gediegen Kupfer, so wie auch in den Gruben von Atacama. Zu Coquimbo und Herradura wird ein Theil der Erze in Flammöfen nach englischer Methode auf Schwarzkupfer und Stein verschmolzen, welche neben Erzen nach Europa und den Vereinigten Staaten verkauft werden, wo die Raffination des Kupfers

1) Deutsche Industriezeitung 1865 p. 88.
2) Cazotte, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 163.

ausgeführt wird. Diese schwierige, um nicht zu sagen in Chili unmögliche Operation ist bis jetzt die wirkliche Ursache des Monopols des Kupferhandels, welches die Engländer in grossem Maassstabe ausüben. Die Gründe für die Verluste, welche die chilesischen Schmelzer erlitten, wenn sie die Raffination ihrer Metalle selbst vornahmen, lagen wol in der Scheu vor den grösseren Anlagekosten, den übermässig hohen Preisen für die Hüttenmaterialien, z. B. für Anthracit, Lignit, feuerfeste Steine, Oel etc. und für Arbeitslöhne, so wie in dem Mangel an auch theoretisch gebildeten Hüttendirectoren. Während im J. 1854 für 4,316,616 Piaster à 5 Francs Schwarzkupfer (171,989 Ctr.), Kupferstein (144,116 Ctr.) und Erze (445,042 Ctr.) exportirt worden, so war diese Summe im J. 1861 auf 14,000,963 Piaster gestiegen für 319,692 Ctr. Schwarzkupfer, 494,368 Ctr. Stein und 809,733 Ctr. Erze.

A. Piquet[1]) beschreibt eine verbesserte Methode der Zugutemachung der kupferhaltigen Kiese aus Huelva (Spanien)[2]). Die Kiese mit 2 bis 4 Proc. Kupfer wurden früher, z. B. zu Riotinto[3]), in freien Haufen 6 — 8 Monate lang geröstet, mit kaltem Wasser in gemauerten Behältern ausgelaugt, die Lauge in Sümpfen geklärt und das Kupfer aus der Lösung durch Eisen ausgefällt, wobei nur $1^1/_2$ Proc. Kupfer ausgebracht wurden und bis an 50 Proc. verloren gingen. Die zu Haufen aufgestürzten Rückstände liess man dann verwittern und laugte sie nochmals aus. Ein vollkommenes Kupferausbringen bei gleichzeitiger *Auffangung von Schwefel* oder *Nutzbarmachung* von *schwefliger Säure* hat nun Piquet durch eine Kernröstung in geschlos-

Fig. 6.

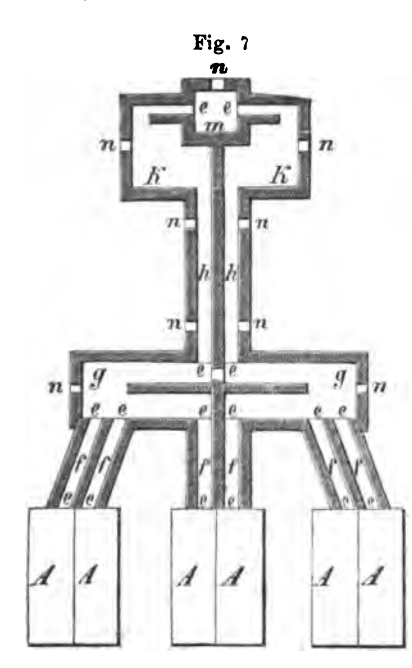


senen Oefen (Fig. 6 und 7) erzielt. Dieses sind Doppelöfen *A* von 4 Met. Breite, 3 Met. Höhe und 19 Met. Länge. *B* 4 Thüren an

1) A. Piquet, Revista minera 1864 XV Nr. 347; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 202.
2) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 194.
3) Siehe C. Weltz's Mittheilungen, Jahresber. 1861 p. 108.

jedem Ofen zum Ein- und Ausladen, von 1,90 Met. Höhe und 1 Met. Breite. Jeder Ofen fasst eine Ladung von 400 Tonnen Erz *C*, welche auf einer 0,80 Met. dicken Reisigunterlage *D* ruht und mit einer Decke von Grubenklein E versehen ist; im Gewölbe befinden sich zwei Oeffnungen, zum Einstürzen des Erzes und zur Regulirung des Zuges. Die Dämpfe und Gase treten aus *A* durch Züge von 0,15 Met. Höhe und Breite *d* in die Canäle *a*. Der erste Canal *d* befindet sich 0,75 Met. über dem Boden: die andern in je 1 Met. Entfernung von einander. Die Canäle *a* haben 0,70 Met. Weite und 1,55 Met. Höhe und communiciren am entgegengesetzten Ende durch Züge mit den gleichweiten Canälen *b*. Letztere entlassen das Nichtcondensirte und die Röstgase in bei *e* mit einem Schieber versehene Canäle *f*, aus welchen sie in die Condensationskammer *g* von 0,70 bis 1 Met. Weite, von da durch Canäle *h* von 1 Met. Weite und 1,70 Met. Höhe in die Kammer *k* und aus dieser in den Schornstein *m* gelangen. Die Thüren *n* dienen zum Austragen des Schwefels. Die erste Probe mit diesen Oefen von 100 bis 120 Tonnen Ladung wurde in der Nähe von Gibraleon gemacht. Die Röstung ging besser vor sich, als in den freien

Fig. 7



Haufen, sie dauerte 3—4 Monate, man brauchte weniger Brennmaterial, erhielt ein arsenfreieres Erz, indem sich viel arsenige Säure in der Decke verdichtete, und 3—4 Proc. arsenhaltigen Schwefel. Die Kosten für die Füllung und Entladung des Ofens waren denen beim Haufenrösten nahe gleich. Dadurch, dass man die Röstgase zuletzt in einen 26 Met. hohen Schornstein leitete, waren sie für die Vegetation nur noch wenig schädlich. Auf der Grube Vulcano im Bezirke Alosno wurden die Versuche in Oefen mit 400 Tonnen Fassungsraum und 50 Met. Schornsteinhöhe wiederholt und dauerte die Röstung 5 Monate. Ein Ofen kostet inclus. der eisernen Thüren, Schieber etc. 2500—2600 Reales (19 Reales = 5 Frcs.). Während man nun zu

Agordo[1]) die abgeschiedenen Erzrinden bei ähnlicher Erzbeschaffenheit auslaugt und aus der Lösung Cementkupfer gewinnt, dagegen die ausgereicherten Kerne einer Verschmelzung unterwirft, so laugt Piquet das unter Walzen zerkleinte Röstgut in Cisternen aus, bereitet den unlöslichen Rückstand (also den Kern mit 5 bis 40 Proc.) auf einem Kehrherd auf, röstet das Concentrirte und laugt es abermals aus. Auf diese Weise gewinnt man fast alles Kupfer. Don Diego Mason hat dieses Verfahren für Schwefelkiese aus der Grube Santo Domingo in Portugal etwas modificirt. Die 6—8 Mal grösseren Erzstücke, wie in Riotinto, werden in kleineren Quantitäten (50—60 Tonnen) sorgfältiger geröstet, dann zwischen Walzen feingemahlen, ausgelaugt und der Rückstand statt auf Kehrherden auf Roundbuddles verwaschen.

C. Simon[2]) beschreibt das Herdschmelzen der arsenikalischen Kupfererze von Mancayan auf der Insel Luzon (Manila) von Seite der Eingebornen, den Igorroten. Die Erze bestehen aus Enargit $AsS_5, 3CuS$ und Tennantit $AsS_3(FeS, CuS)_3, (Cu_2S)_4$, nebst etwas Kupferindig CuS, die in einem mächtigen Quarzgange brechen. α) *Das Schmelzen.* Die Schmelzstätte ist der blosse Boden, den man etwas geebnet und mit einer Vertiefung *d* (Fig. 8 und 9) versehen hat, welche an der einen Seite etwas steiler

Fig. 8.

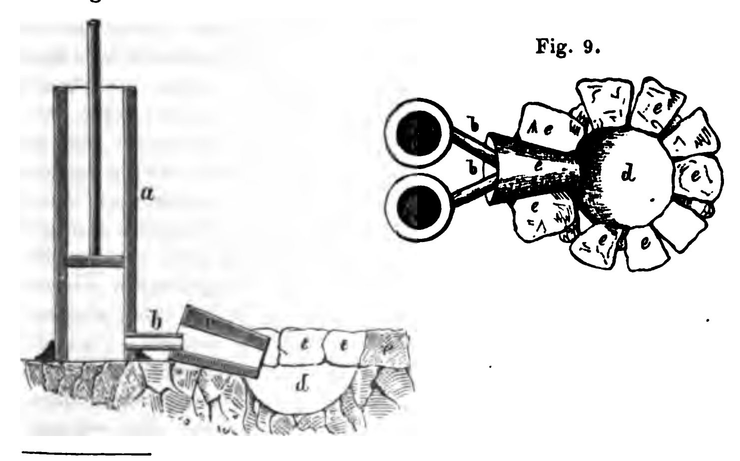


Fig. 9.

1) Vergl. B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl. Bd. II p. 437 u. 616; J. Percy, Metallurgy, Vol. I p. 439 (deutsche Ausgabe, Bd. I p. 378); Plattner, Vorlesungen über Hüttenkunde, Bd. II p. 179.

2) C. Simon, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 37.

abfällt. Auf dieser Seite mündet die Form *c* ein, welche zwischen zwei Steinen mit etwa 10° Neigung nach vorn in Letten gelegt ist. Dieselbe besteht aus Trachyt und ist konisch gehöhlt. Das Gebläse besteht aus zwei hohlen Baumstammstücken, die inwendig glatt und cylindrisch bearbeitet sind. Diese Cylinder *a* sind oben und unten offen; die untere Seite wird durch festes Einsetzen in den lehmigen Boden geschlossen. Am untern Theile des Cylinders wird der Wind durch ein seitwärts gelegenes Loch, in welchem eine kurze Düse *b* aus Bambusrohr steckt, in die Form *c* geführt. In den Cylindern gehen abwechselnd zwei Kolben, d. h. runde, mit Vogelfedern geliederte hölzerne Scheiben, in deren Mitte ein vertikaler Stock (Pistonstange) mit den Händen eines Arbeiters bewegt, auf und nieder. Das Blasen findet Statt beim Niedergange und das Saugen auf demselben Wege rückwärts, beim Aufgange des Kolbens. Die hohlen Baumstammstücke, Cylinder *a*, haben im Lichten 22 Centim. Durchmesser und eine Länge von 1 Meter 10 Centim. — Als Brennmaterial dienen leichte Kohlen von einer Art Kiefern, die hier in grosser Menge wachsen. — Soll ein Schmelzen beginnen, so wird der Herd *d* zuvor sorgfältig abgewärmt, dann unten mit frischen Kohlen gefüllt. Unmittelbar vor die Form kommen Kohlen aufrecht zu stehen, dahinter etwa 10 Pfd. Erz. Hierauf nach Aussen kommen wieder Kohlen, inwendig Steine *e*, welche den Tiegel *d* bilden, der Herd wird nun vollends mit Lagen von Kohlen und Erz angefüllt. Die Erzstücke sind eigross. Nach beendigter Beschickung beginnen die Gebläse zu spielen. Nach einigen Minuten bilden sich auf den Steinen und den äusseren noch kühlen Kohlen dicke Beschläge von Auripigment. Nach 10 Minuten werden die Dämpfe mehr orangegelb; auf der Glutseite der Steine schmelzen rothe glänzende Tropfen nieder (Realgar). Die Flamme durchbricht nun die Kohlendecke und die Flammenspitzen erscheinen hochroth bis carminroth gefärbt. Wie bei Beginn des Feuerns decrepitiren noch immer die Erze im Innern des Herdes. Die Masse des qualmenden Dampfes lässt mit sich verminderndem Decrepitiren allmälig nach und derselbe ist rein gelb. Die am Gebläse beschäftigten Eingeborenen ersetzen sich oft in der Arbeit, weil die Dämpfe ausserordentlich lästig sind und ein anhaltendes Arbeiten am Gebläse unmöglich machen. — 25 Minuten sind verflossen. Die Entwickelung des Rauches lässt nach. Nach 30 Minuten ist die Schmelzmasse im Herde etwas niedergesunken. Es werden frische Kohlen, aber kein Erz, aufgegeben. Der bekannte Arsengeruch verbreitet sich. Nach 35 Minuten färbt sich die Flammenspitze grün. Man giebt noch einige lebhafte Kolbenstösse und stellt den Wind ein. Jetzt entfernt man die Stellsteine, die den Herd umschliessen; dieselben sind auf der Innenseite stark glühend, auch das Formmaul ist glühend. Man entfernt nun auch die Kohlen und Erz-

rückstände, und im Tiegel — der Herdgrube — erscheint der erste Kupferstein im geschmolzenen Zustande. Statt einer Schlacke bleiben die Erzrückstände als Quarzstücke mit fast unveränderter Form, nur an den Kanten abgerundet und schwarz gefärbt und vom Erze entsaigert, zwischen den Kohlen zurück. In den Drusenräumen dieser quarzigen Rückstände finden sich geschmolzene Kügelchen von Kupferstein, der natürlich verloren ist. Die Form hat eine Nase angenommen. Der Stein ist nun erkaltet und wird in einem Stück aus dem Tiegel des Herdes gehoben. 45 Minuten sind über dem ganzen Processe von einem Erzeinsatze von 33 Pfd. verflossen. Man bringt nun sogleich wieder die übrig gebliebenen noch nutzbaren Kohlen in den Herd, fügt neue hinzu, bis dieselben über das Formmaul reichen. Von Neuem stellt man die noch heissen Steine wieder um den Herd, frische Erze werden aufgegeben und mit Kohlen in der beschriebenen Weise geschichtet, und das ganze Spiel beginnt von Neuem. Der Austritt der Luft nach seitwärts aus dem Herd wird durch Kohlenstücke, die man zwischen die Stellsteine legt, möglichst verhindert.

In der beschriebenen Weise wurden 3 Rohschmelzen in einem Nachmittage ausgeführt. Im Ganzen wurden in diesen 3 Schmelzen 96 Pfd. Erz durchgesetzt. Die erhaltenen 3 Steinstücke nebst etwas Schwarzkupfer, das sich schon beim ersten Schmelzen in geringerer Menge erzeugt, wogen zusammen = $38^1/_2$ Pfd.

Menge erzeugt, wogen zusammen	= $38^1/_2$	Pfd.
Gewicht der Erzrückstände	= $29^1/_2$	„
Bleibt für Arsen, Antimon und Schwefel, sowie für Verschleifung	= 28	„
Summa	96	Pfd.

Obgleich es bei diesem ersten Schmelzen (Rohschmelzen) noch nicht auf die Erzeugung von Kupfer abgesehen ist, so bildet sich doch immer ein König. Derselbe ist, nach dem Bruchansehen zu urtheilen, nicht so arsenikalisch, als man es erwarten sollte; seine Farbe ist dunkelgelb, nicht grau. Speisebildung kommt nicht vor und ist dieselbe den Eingebornen gänzlich unbekannt. Da die verschmolzenen Erze nur sehr geringe Eisenmengen bei sich haben, so ist es erklärlich, dass der erhaltene Stein vom ersten Schmelzen wesentlich von gewöhnlichem Kupferrohstein sich unterscheidet. Er ist sehr feinkörnig und dicht, mehr weiss als bronzefarben und hier und da blau angelaufen. Er dürfte sich wohl schon der Zusammensetzung des Buntkupfererzes und im günstigsten Falle der des Kupferglaserzes nähern.

β) Das Rösten des Kupfersteins. Auf ebenem Boden, an einer niedrigen Stelle, werden 2 Tannenhölzer von 1 Meter Länge und ca. 20 Centim. Durchmesser parallel neben einander gelegt, darauf kommen die 3 Steinstücke, mit der scharfen Kante nach unten, zu ruhen; sie

werden mit dünnen Holzscheiten bedeckt, welche selbst wieder unter sich und den beiden Haupthölzern parallel und mit ihrer Längsaxe in der Windrichtung liegen. — Um 6 Uhr Morgens zündete man diese kleinen Röstbaufen mit Tannenzapfen auf der Windseite an. Die der Windrichtung entgegengesetzte Seite erhält einen Holzpflock, um die Flamme dort nicht durchzulassen. Das Holz wird in dem Maasse, wie es verbrennt, immer wieder durch anderes ersetzt. Nach 2 Stunden bildet sich wenig SO_2, auch verbreitet sich etwas Arsengeruch. Die Röstung wird nun noch 4 bis 5 Stunden durch Zufügen von Brennmaterial unterhalten. Um 1 Uhr Nachmittags, also nach 7 Stunden Röstzeit, wurde diese Operation als beendigt betrachtet und unterbrochen. Der Stein erscheint äusserlich etwas mürbe, rissig und auf den Bruchflächen matt, im Innern ist aber von einer Röstung kaum etwas zu bemerken. Es dürfte dieses Rösten (Zubrennen) fast zwecklos erscheinen, denn beim nachherigen Umschmelzen entwickelt sich, ehe das Schmelzen selbst beginnt, eine solche Menge von SO_2, dass dieser Moment wol als die eigentliche Röstperiode zu betrachten ist. Verf. glaubt aber, dass das vorhergängige Zubrennen von mittelbarem Einfluss auf die Schwefelentfernung sein kann. Da sich nämlich durch das Rösten an der Luft Vitriole und etwas freies Eisenoxyd bilden, welche Verbindungen schwerer schmelzbar als unveränderter Kupferstein, nachher beim zweiten Schmelzen das Flüssigwerden des Steins verzögern, so veranlassen sie eben durch diese Verzögerung während des lebhaften Gebläseganges die eigentliche Abröstung des Schwefels.

γ) *Schwarzkupferschmelzen.* Diese Operation hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Rohschmelzen. Der zugebrannte Stein wird in grobe Stücke zerschlagen und ca. 30 Pfd. davon werden in der oben beim Rohschmelzen beschriebenen Weise eingesetzt. Sogleich nach begonnenem Blasen entwickelt sich sehr viel SO_2. Das Schmelzen ist als ein combinirt oxydirendes und reducirendes zu betrachten. Es ist oxydirend, so lange der in Zersetzung begriffene Stein noch nicht schmilzt und durch seine Lage im Herd dem Windstrom noch ausgesetzt ist — Röstperiode —; es wird reducirend, sobald die niedertropfenden Massen mit den darunterliegenden Kohlen in Berührung kommen und sich dem Gebläsewind entziehen — Reduktionsperiode. Dabei mag wol die bekannte Zerlegung der gebildeten Oxyde und Schwefelmetalle in der Weise stattfinden, dass der Sauerstoff der Oxyde an den Schwefel der Schwefelmetalle tritt und damit SO_2 bildet, während die freigewordenen Metalle niedertropfen. Anders liesse sich die Reduktion des so sehr unvollständig gerösteten Steins zu Metall nicht erklären. Nach 30 Minuten ist ein Schmelzen vollendet. Im Tiegel des Herdes befindet sich ein Kupferkönig und darüber etwa eben so viel sehr schönen bläulich weissen Steins mit muschligem Bruch und

mit Haarkupfer in den Drusenräumen. Das Schwarzkupfer klingt beim Anschlagen sehr hell, ist äusserlich schwarz und zeigt einen gelben, mehr körnigen als hakigen Bruch. Die Flamme erscheint während des Schmelzens grün gefärbt. Es entsteht wenig schwarze, glasige saigerflüssige Schlacke, die wol der Hauptsache nach eine basische Eisenoxydulschlacke sein dürfte und durch ihre physikalischen Eigenschaften und durch ihre Entstehungsweise schon mehr an eine Garschlacke, als an Schwarzkupferschlacke erinnert. Der gebildete Stein, den man mit unserm Dünnstein auf eine Stufe stellen kann, wird ohne weiteres Zubrennen mit dem noch übrigen zugebrannten Stein vom ersten Schmelzen jetzt wieder in den Herd gesetzt und wie oben auf Schwarzkupfer verschmolzen und in derselben Weise mit dem fallenden Stein fortgefahren, bis er ganz in Schwarzkupfer übergeführt ist. Verf. hat ein Stück Schwarzkupfer der Igorroten qualitativ untersucht. Löst man ein Stück davon in reiner Salpetersäure, so bleibt ein ungelöster Rückstand, der zum Theil als grauliche gelbe Substanz an die Oberfläche geht (S), zum Theil aber zu Boden sinkt (Sb, Cu, Ag, Au und As). Der abfiltrirte Rückstand vor dem Löthrohr behandelt, giebt auf Kohle einen deutlichen Geruch von SO_2 zu erkennen. Ein weisser Beschlag nahe der Probe ist Antimon; As giebt sich deutlich durch den Geruch zu erkennen, dasselbe bildet dabei dicke Rauchwolken und muss in ziemlich bedeutender Quantität vorhanden sein. Nach Entfernung dieser drei flüchtigen Substanzen bleibt ein dunkles Korn von Metall zurück, welches mit Boraxglas behandelt im Oxydations- und Reduktionsfeuer deutliche Kupferreaktion zeigt. Dasselbe Korn mit Probirblei und Boraxglas angesotten, bildet einen Regulus, welcher nach dem Abtreiben auf der Capelle ein Silberkorn lässt, das in Salpetersäure gelöst, einen schwarzen Rückstand von metallischem Gold ausscheidet. Der beim Auflösen des Kupfers in reiner Salpetersäure entstandene Rückstand scheint demnach die kleine Quantität des Kupfers und Silbers in irgend einer Weise, vielleicht mit Sb gebunden, zu enthalten, weil sich sonst diese Metalle mit dem Kupfer lösen müssten, denn die angewandte Salpetersäure ist vollständig frei von Chlor oder Salzsäure.

δ) Das Garmachen. In den Tiegel des Schmelzherdes wird eine aus feuerfestem Thon angefertigte Schale — ein Test — eingesetzt, unten und an den Seiten mit Asche umgeben und auf diese Weise festgelegt. Man wärmt die Schale etwas ab (sie ist vorher nicht gebrannt), füllt sie mit Kohlen, umgiebt sie in einiger Entfernung mit Stellsteinen, setzt über die Schale in die Kohlen zwei aufrecht stehende Schwarzkupferstücke und füllt alle Zwischenräume mit kleinen Kohlen. Das Ganze wird mit Kohlen überdeckt und umgeben und das Blasen beginnt. Nach 40 Minuten ist eingeschmolzen und man zieht einige

zähe Schlacken von der Oberfläche des Metallbades. Nach dem Einschmelzen bedeckt man möglichst rasch wieder mit Kohlen, giebt lebhaften Wind und setzt nun das Blasen noch 25 Minuten fort. Der ganze Garungsprocess dauert 1 Stunde und 5 Minuten. Der Test sammt Garkupfer wird sogleich vorsichtig aus der Asche gehoben und der flüssige Inhalt des Testes in eine viereckige Steinform von entsprechender Grösse ausgegossen. Sogleich nach dem Ausgiessen streicht man die auf dem Metall schwimmenden Unreinigkeiten ab, welches sehr schnell geschehen muss, da das ausgegossene Kupfer fast augenblicklich erstarrt. Die glühende Oberfläche wird während des Erkaltens mit einem Holze heftig gerieben, um die sich bildende Oxydkruste zu entfernen und dadurch dem Metallstück ein besseres Ansehen zu geben.

Das erhaltene Garkupfer ist geschmeidig, von etwas rötherer Farbe, als das Schwarzkupfer, es enthält noch As, Sb, Ag und Au in geringen Mengen, aber keine Spur von Eisen. Es lässt sich kalt sehr gut hämmern, ohne zu reissen, und die Igorroten fertigen daraus sehr schöne Kochgeschirre, die sie durch einfaches Schlagen mit einem abgerundeten Wackenstein in die gewünschte Kesselform bringen. Die Metallstärke solcher Kessel ist äusserst gering, dieselben sind dabei dauerhaft und ganz fehlerfrei, d. h. ohne rissige Stellen. Die Garschlacke ist sehr zähflüssig, schwarz und hier und da ziegelroth gebändert, sie enthält 11 Proc. Cu.

Wie oben bemerkt, wurden in der beschriebenen Schmelzcampagne im Ganzen verschmolzen 96 Pfd. Erz à 29 Proc. Cu, also mit
27,8 Pfd. Cu-Inhalt,
das erhaltene Garkupfer wog 16,5 „
es entstand also ein Verlust von 11,3 Pfd., welche einem procentalen Verlust von 41,2 des ganzen Kupferinhaltes entsprechen, welcher Verlust in den Rohschmelzrückständen, im verschleiften Schmelzgut und im Kupfergehalt der Stein- und Garschlacken zu suchen ist. Der Kohlenverbrauch für den ganzen Process betrug 114 Pfd. Das Schmelzen der Igorroten liefert den Beweis, dass graue Kupfererze — Fahlerze etc. — mit bedeutendem Arsengehalt ohne alle Zuthat von kiesigen Beimengungen durch ein einfaches Schmelzen oder combinirtes Rösten und Schmelzen im Herd fast vollständig von ihrem Arsengehalte befreit werden können. Auffallend und bemerkenswerth ist, dass fast alles Arsen nicht als arsenige Säure, sondern als Schwefelarsen verflüchtigt wird und dass durchaus keine Speisebildung vorkommt. Das Wesentliche des ganzen Verfahrens beruht jedoch darin, dass die Arsenverflüchtigung ohne den oxydirenden Einfluss der Luft vor sich geht und zwar gewiss vollständiger, als wenn man durch ein langsames oxydirendes Rösten das Arsen in Form von arseniger Säure entfernen

wollte, was zur Bildung von arsensauren Salzen und deren nochmaliger Reduktion Veranlassung gäbe, wodurch ein grosser Arsengehalt dem Stein und dem Schwarzkupfer beigemengt werden würde, der beim Garmachen nicht vollständig entfernt werden könnte.

A. von Groddeck[1]) giebt gelegentlich einer Schilderung des Mansfelder Hüttenprocesses, eine genaue Beschreibung des dort beim Raffiniren des Kupfers[2]) üblichen Polens[3]), welches bekanntlich den Zweck hat, nach Beendigung der Periode des Bratens dem zu garenden Kupfer zur fernern Oxydation und dadurch bedingten Entfernung der beigemengten schädlichen Bestandtheile eine energische künstliche Bewegung zu ertheilen, um jedes Partikelchen der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auszusetzen. Man unterscheidet Dichtpolen und Zähpolen.

α) *Dichtpolen.* Das Dichtpolen bezweckt die Entfernung des Schwefels als schweflige Säure und die Oxydation der übrigen schädlichen Bestandtheile. Ein Birkenstamm von 18 — 20 Fuss Länge wird mit seinem untern 4 — 5 Zoll starken Ende durch die Auskellöffnung in das Metallbad gesteckt und an seinem anderen Ende durch eine untergeschobene hölzerne Gabel hoch gehalten. Es tritt eine heftig sprudelnde Bewegung ein, während welcher die gebildete Schlacke unter Aufwerfen von Koksgestübbe beständig abgezogen wird. Die aus dem Holze sich entwickelnden Gase schleudern das Kupfer hoch in die Höhe und setzen es einer energisch oxydirenden Wirkung aus. Diese wird aber zugleich durch die aus dem Holze sich entwickelnden Kohlenwasserstoffgase gemindert. Selbstverständlich muss jedoch die oxydirende Wirkung stets die Oberhand behalten. Sobald man daher an den Proben, die jetzt in kurzen Zwischenräumen immer wieder genommen werden, merkt, dass das Kupfer zu wenig Oxydul enthält, so hört man mit dem Polen auf, hebt die Thüren und zertheilt durch Rühren mit einer Birkenstange die gebildete Schlacke, um eine rein oxydirende Wirkung zu erzeugen. Während der ganzen Zeit des Dichtpolens werden in kurzen Zwischenräumen Proben genommen, um darnach die Arbeit einzurichten. Die Proben, in einem flachen runden schmiedeeisernen Löffel von $2^1/_2$ Zoll Durchmesser geschöpft und sofort durch Einstecken in kaltes Wasser abgekühlt, werden jedesmal mit der Loupe auf die Beschaffenheit ihres Bruches untersucht. Man spannt die Probe so in den Schraubstock, dass sie zur Hälfte aus ihm

1) A. von Groddeck, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 122.
2) Jahresbericht 1863 p. 154.
3) Vergl. Br. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl. Bd. II p. 544; J. Percy, Metallurgy, Vol. I p. 325 (deutsche Ausgabe Bd. I p. 442); Plattner, Vorlesungen über Hüttenkunde, Bd. II p. 193; Rammelsberg, Lehrbuch der chem. Metallurgie 1865 p. 317.

hervorragt, haut mit dem Meissel den Bruch vor und schlägt die Probe mit dem Hammer entzwei.

Die Veränderungen der Proben während des Dichtpolens zeigen, der Einwirkung des Polens gemäss, einen gesetzmässigen Fortgang. Zur Beurtheilung derselben dienen folgende Kennzeichen:

a) Ein an fremden Metallen reiches und an Kupferoxydul armes Kupfer zeigt auf dem Bruch ein radial stängliches Gefüge, hervorgebracht durch schmale, längliche, und unter verschiedenen Winkeln zusammenstossende, glatte Flächen, ein matt röthliches Ansehen und manchmal einen Stich ins Gelbliche. Ausserdem zeigen sich mehr oder weniger grosse, unregelmässige, inwendig glatte und hellglänzende Bläschen; ferner auch Ausscheidungen grösserer krystallinischer Körner von ausgezeichnet gestricktem Gefüge und bläulicher, gelblicher oder weisslicher Farbe.

b) Ein an fremden Metallen und an Kupferoxydul reiches Kupfer zeigt auf dem Bruch grosskörniges, krystallinisches, würfliges Gefüge, braunrothe Farbe und unregelmässige bläuliche Flecken.

c) Ein an fremden Metallen armes und an Kupferoxydul reiches Kupfer (Dichtprobe) zeigt ein sehr feinkörniges krystallinisches Gefüge und viele über den ganzen Bruch gleichmässig vertheilte sehr kleine Bläschen, welche in sich rechtwinklig schneidenden Reihen angeordnet sind. Dabei hat es eine hell ziegelrothe Farbe und schönen Seidenglanz.

Sobald die sub *a*) angegebenen Erscheinungen andauernd eintreten, entfernt man die Polstange aus dem Ofen und oxydirt wie oben angegeben. Der dabei sich vermehrende Kohlenoxydulgehalt zeigt sich mit den sub *b*) angegebenen Kennzeichen zuerst an dem oberen Theil der Probe. In der ersten Zeit oxydirt man so lange, bis die ganze Probe die sub *b*) angegebenen Erscheinungen zeigt. Später aber, wenn zum zweiten oder dritten Male oxydirt werden muss und man überzeugt sein kann, dass der grösste Theil der verunreinigenden Metalle sich schon verschlackt hat, wird die Oxydation nicht so weit getrieben. Beim Polen verschwindet der Kupferoxydulgehalt mit den sub *b*) angegebenen Kennzeichen von unten nach oben zu und dafür treten dann, wenn das Kupfer reiner geworden, die sub *c*) angegebenen Kennzeichen ein, zuerst an einzelnen Stellen und verbreiten sich dann gleichmässig über die ganze Bruchfläche. Ebenso wie man anfangs nicht zu ängstlich und rasch mit Polen und Oxydiren wechseln, sondern die Erscheinungen erst längere Zeit beobachten muss, ehe man die Arbeit ändert, so darf man sich auch nicht durch eine gute Probe mit den sub *c*) angegebenen Eigenschaften täuschen lassen, denn oft zeigt die gleich darauf gewonnene Probe schlechte Beschaffenheit. Erst wenn

mehrere hinter einander genommene Proben gute Eigenschaften zeigen, darf man mit Zähpolen beginnen.

β) Zähpolen. Die ziegelrothe Farbe der Probe, so wie die Leichtigkeit, mit welcher der Bruch herzustellen, deutet noch auf einen bedeutenden Kupferoxydulgehalt. Diesen zu entfernen ist der Zweck des Zähpolens. Die Reduktion wird durch weiche Holzkohlen bewirkt, welche man durch die Arbeitsöffnung auf das Metallbad wirft. Nachdem man den Ofen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden unter Verschluss aller Oeffnungen stehen gelassen (Heissgehen), um die zum Auskellen nöthige Temperatur zu erzielen, beginnt man von Neuem zu polen, wobei nur die Arbeitsthür geöffnet wird. Durch das Polen werden die Kohlen mit dem Kupfer in vielfache Berührung gebracht und dadurch das Kupferoxydul reducirt. — Sobald dieses vollständig erreicht ist, beginnt das Kupfer, nach der älteren Ansicht, Kohlenstoff aufzunehmen [1]), was bekanntlich höchst nachtheilig ist und desshalb müssen von Minute zu Minute Proben genommen werden, um das Ende der Reduktion genau zu treffen. Die Proben werden so dünn wie möglich in einen kleinen schmiedeeisernen Löffel von $1^1/_4$ Zoll Durchmesser geschöpft, im Wasser rasch abgekühlt und im Schraubstock auf ihre Zähigkeit und Beschaffenheit des Bruches geprüft. Das noch Kupferoxydul enthaltende Kupfer bricht leichter und geradliniger als das hammergare Kupfer. Farbe und Glanz nähern sich mehr oder weniger der Dichtprobe. Der Bruch des hammergaren Kupfers ist zackig, vielfach unterbrochen und stellt sich bei Anwendung von Gewalt nur an den dickern Stellen der Probe ein, während die dünneren Stellen schon so biegsam sind, dass sie gar nicht reissen. Der Bruch zeigt ein feingestricktes Gefüge, eine helle, dem Rosenroth nahstehende Farbe und intensiven Atlasglanz.

Sobald die Probe solche Eigenschaften zeigt, muss schnell zum Auskellen geschritten werden. Ist dieser Moment verfehlt, so nimmt das Kupfer Eigenschaften an, die man früher allgemein einer Kohlenstoffaufnahme zuschrieb. Es zeigen sich feine vertieft liegende, graue bis gelbliche hellglänzende Streifen. Durch eine Oxydation wird diesem Uebelstande abgeholfen. Man entfernt die Kohlen von der Oberfläche des Metalls und polt so lange, bis die Probe die gewünschte Beschaffenheit wieder erlangt hat.

Hierauf schöpft man das Kupfer mit schmiedeeisernen Kellen von 24 bis 25 Pfd. Inhalt durch die Arbeitsöffnung aus dem Ofen. Die Kellen werden mit Thon bestrichen, getrocknet und über einem Holzkohlenfeuer stark erwärmt. Die Formen, in welche das Kupfer gegossen wird, bestehen aus Gusseisen. Da jedoch Kupfer über Guss-

---

1) Jahresbericht 1856 p. 35; 1863 p. 158.

eisen gegossen immer etwas blasig wird, so müssen für solche Stücke, die zum Auswalzen kommen, die Formen so eingerichtet sein, dass die Berührung mit dem Gusseisen möglichst aufgehoben wird. Die Erfahrung, dass Kupfer über Kupfer gegossen, das sich beim Erkalten mit einer Oxydhaut überzogen hat, nicht blasig wird, hat zu der Einrichtung geführt, in einer Form mehrere Platten übereinander zu giessen. Die auf der Saigerhütte zum Giessen von Platten gebräuchlichen Formen (Töpfe) von verschiedenen Dimensionen, je nach der Grösse der gewünschten Platten, haben einen beweglichen, gut abgehobelten Boden. Auf diesen wird die abgestumpft-pyramidal gestaltete Form gesetzt, deren unterer Rand auch gut abgehobelt ist, damit er sich an den Boden genau anschliesst. Diese Töpfe werden ein Paar Stunden vor ihrem Gebrauche durch ein Kohlenfeuer gut abgewärmt und dann mit einem dünnen Brei von Knochenasche und feinem Thon sauber überpinselt. Später erhalten sich die Formen von einem Guss zum andern (24 Stunden) so warm, dass ein besonderes Abwärmen nicht mehr nothwendig ist. Stücke, die nicht zum Auswalzen, sondern zum neuen Einschmelzen kommen, giesst man direct in die eisernen Formen, so die Würfel, welche zur Messingfabrikation kommen.

P. Spence[1]) construirte abermals zum Zwecke der Benutzung der beim Rösten von Kupfererzen sich entwickelnden schwefligen Säure zur Schwefelsäurefabrikation einen Röst- und Schmelzflammofen, der ähnliche Einrichtung hat, wie der im Jahre 1862[2]) beschriebene.

Hydrometallurgische Kupfergewinnung. In dem letzten Jahrzehnt ist die Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege wesentlich verbessert worden. Der Methoden, welche in dieser Hinsicht aufgetaucht sind, sind jedoch so viele geworden, dass eine übersichtliche Aufzählung der neuen Verfahren, die meist noch den Stempel des Werdenden, oft sogar den des Projectes tragen, im Jahresberichte geboten ist, wobei wir den neuesten Werken über Metallurgie, speciell über die des Kupfers von B. Kerl, Percy, Plattner-Richter, C. Bischoff und Rammelsberg Rechnung tragen.

Die hydrometallurgische Kupfergewinnung zerfällt in *vier* auf einander folgende Operationen, nämlich

I. die Ueberführung des Kupfers der Erze in eine lösliche Verbindung;

II. das Auslaugen des Kupfersalzes;

---

1) P. Spence, Min. and smelt. magaz. 1864 Vol. I p. 200; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 26.

2) Jahresbericht 1861 p. 104; 1862 p. 203.

III. das Reinigen der Kupferlauge vor der Kupferfällung;
IV. das Fällen des Kupfers.

Je nach Umständen fallen Operation I und II in eine Arbeit zusammen, auch kommt es häufig vor, dass Operation III überflüssig ist.

I. Ueberführung des Kupfers in eine lösliche Verbindung. Hierzu können folgende Mittel Anwendung finden.

1) Wasser, falls das Kupfer als Kupfersulfat vorhanden ist. Dies ist der Fall, wenn kupferkieshaltige Pyrite verwittern (wobei natürliche Lösungen — Cementwässer — sich bilden) oder verröstet und dann ausgelaugt werden. Zuweilen kommt es vor, dass in den abgerösteten Kiesen das Kupferoxyd durch Glühen mit Eisenvitriol in Kupfersulfat übergeführt wird [Daehne[1]]. In den meisten Fällen zieht man es, da namentlich bei Mangel an Pyrit sich viel in Wasser unlösliches Kupferoxyd bildet, vor, die gerösteten Erze mit anderen Lösungsmitteln als mit Wasser zu behandeln;

2) Salzsäure und Schwefelsäure (Kammersäure). Je nach örtlichen Verhältnissen giebt man bald der einen, bald der andern dieser Säuren den Vorzug, doch wendet man *ceteris paribus* lieber Salzsäure an, weil Schwefelsäure zur Bildung von unlöslichem basischen Eisenoxydsulfat Veranlassung giebt, welche das später als Cementkupfer zu fällende Kupfer verunreinigen könnten. Kammersäure dagegen löst Kupferoxyd leichter als Salzsäure, Eisenoxyd aber schwieriger; auch tritt bei Anwendung von Schwefelsäure Eisenvitriol als Nebenprodukt auf. Ockrige Kupfererze, wie Malachit, löst man ohne Weiteres in Schwefelsäure auf. Rothkupfererz wird mit Säure imprägnirt einige Zeit der Luft ausgesetzt, wobei sich eine lösliche Kupferverbindung bildet. Durch Zusatz von Kochsalz, Chlormagnesium oder Carnallit wird bei Benutzung von Salzsäure die Löslichkeit des Kupferchlorürs durch Entstehung leichtlöslicher Doppelchlorüre begünstigt. Hierher gehören die Vorschläge von Levis und Robert[2]), von Escalle[3]), von Spence[4]) etc.;

3) Salzsaure Dämpfe und schwefligsaures Gas. Nach dem Vorschlage von Clements[5]) werden die gerösteten kupferhaltigen Kiese in einer Kammer mit Salzsäuredämpfen (der Sodafabrikation) und einer kleinen Menge Wasserdämpfen behandelt und nach hinlänglicher Einwirkung mit Wasser ausgelaugt. Häufiger setzt man

---

1) Jahresbericht 1861 p. 105.
2) Jahresbericht 1858 p. 67.
3) Percy-Knapp, Metallurgie, Bd. I p. 448.
4) Jahresbericht 1861 p. 104 (Spence wendet zur Extraction eine Mischung von Natronsalpeter mit Salzsäure an).
5) Jahresbericht 1857 p. 62.

die ockrigen oder gerösteten Erze der Einwirkung von schwefligsaurem Gase und Wasserdämpfen aus, um, unter Mitwirkung der Luft, schwefelsaure Salze zu bilden;

4) Schwefelsaures Eisenoxyd führt nach den Versuchen von Stromeyer[1]) sowol metallisches, als auch oxydirtes und geschwefeltes Kupfer in Kupfervitriol über. Es wird in Form von saurer Cementationsmutterlauge angewendet, aus welcher zuerst Eisenvitriol als Nebenprodukt ausgeschieden wurde. Auch schwefelsaure Thonerde löst Kupferoxyd unter Abscheidung von Thonerdehydrat;

5) In Wasser lösliche Chlormetalle, wie Kochsalz, Chloreisen, Chlormagnesium, welche, auf trocknem und auf nassem Wege angewendet, die Ueberführung des Kupfers der Erze in Kupferchlorid bewirken sollen. Hierher gehören die Versuche von H. Meyer[2]) mit Eisenchlorür, von Richardson[3]) mit Kochsalz, von Gossage[4]) mit Eisenchlorid, von Becchi-Haupt[5]) und Hähner[6]), von Cobley[7]) mit Chlormagnesium. Letzteres, das in jeder beliebigen Menge aus Stassfurt (wo es als Nebenprodukt der Carnallitverarbeitung auftritt) bezogen werden kann, ist unter den in der Metallurgie anwendbaren Chlorationsmitteln sicher das beachtenswertheste. Nicht unerwähnt ist der Vorschlag von Henderson[8]) zu lassen, alles Kupfer als Chlorid zu verflüchtigen und dieses zu verdichten;

6) Unterschwefligsaures Natron. Nach Stromeyer's Methode[9]), die sich darauf gründet, dass eine Lösung von unterschwefligsaurem Kupferoxydul-Natron durch kohlensaures Natron nicht gefällt wird, soll man die oxydischen Kupfererze mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron kochen, zu welchem man zum Zwecke der Reduktion des Kupferoxydes zu Oxydul schwefligsaures Natron gesetzt hat. Aus der Kupferlösung wird durch Schwefelnatrium das Kupfer ausgefällt. G. Bischof[10]) sen. und jun. machen auf das Missliche dieses Verfahrens aufmerksam;

7) Ammoniak. Barruel[11]) schlug 1852 das Ammoniak

---

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1856 p. 226 und B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde 1863 Bd. II p. 587.
2) Jahresbericht 1862 p. 119.
3) Jahresbericht 1860 p. 108.
4) Jahresbericht 1859 p. 89.
5) Jahresbericht 1858 p. 69.
6) Jahresbericht 1857 p. 34.
7) Jahresbericht 1861 p. 104.
8) Percy, Metallurgy, Vol. I p. 451 (in der deutschen Ausgabe ist Henderson's Verfahren nicht erwähnt).
9) Jahresbericht 1860 p. 109.
10) Jahresbericht 1860 p. 116.
11) Jahresbericht 1855 p. 27.

zur Extraktion des Kupfers aus den Erzen vor. v. Hauer[1]) erhielt, als er diese Methode versuchte, ein ungünstiges Resultat. Schönbein hat den dabei stattfindenden Vorgang erläutert und gezeigt, dass nicht sowol das Ammoniak, als vielmehr die durch Oxydation desselben gebildete salpetrige Säure das Kupfer auflöst. In Anschluss an die Arbeit von Schönbein hat Tuttle[2]) gefunden, dass die Oxydation des Ammoniaks gleichzeitig mit der des Kupfers stattfinde und durch diese bedingt sei. Bei der praktischen Verwendung des vorstehenden Verfahrens hat man gefunden, dass das Ammoniak verschwindet. v. Liebig hat diese Erscheinung aus der Beobachtung von Way (die indessen thatsächlich von Bronner[3]) herrührt) zu erklären versucht, dass Erzpulver gleich der Ackererde das Ammoniak absorbire. Damit ist nun aber auch über diese Methode der Stab gebrochen, da es kein Mittel giebt, der Absorption des Lösungsmittels vorzubeugen.

II. Das Auslaugen der durch die Operation I entstandenen löslichen Kupferverbindung geht in hölzernen Gefässen durch Decantiren, durch Filtration von oben nach unten oder umgekehrt oder überhaupt nach den rationellen Methoden vor sich, deren man sich jetzt in der Sodafabrikation zum Auslaugen der Rohsoda bedient.

III. Reinigen der Lauge vor der Kupferfällung (von Eisen, Arsen- und Antimonsäure). In den Erzen ist das Kupfer fast immer vom Eisen begleitet und deshalb enthält die erhaltene Lauge fast immer Eisenvitriol, welches sehr bald in unlösliches basisches Eisenoxydsalz übergeht. Je mehr Eisenoxydsulfat in der Lauge ist, um so mehr Eisen verbraucht man zur Fällung des Kupfers, da selbst neutrales schwefelsaures Eisenoxyd Eisen in grosser Menge löst ($2Fe_2O_3,3SO_3$ lösen 5 Eisen), wobei das sich bildende basische Salz (SO_3, Fe_2O_3) das Cementkupfer verunreinigt. Diese schädliche Wirkung der Eisensalze kann man vermindern 1) durch Zusatz von Kalkmilch in solcher Menge, dass die Lauge noch schwach sauer reagirt, 2) nach Napier's Vorschlage durch Zusatz von Sägespänen, welche das Oxydsalz in Oxydulsalz verwandeln sollen. Ist in der Lauge Arsensäure, so muss dieselbe vor der Fällung des Kupfers entfernt werden, weil sonst das Kupfer arsenhaltig werden würde. Nach dem Verfahren von J. Michell[4]) erhitzt man 2 Vol. der arsenhaltigen Kupferlauge mit 1 Vol. Eisenchlorürlösung bis zum Sieden, wobei sich arsenigsaures Eisenoxyd unter Bildung freier Salzsäure abscheidet.

---

1) Jahrbuch der geolog. Reichsanstalt 1852 p. 98.
2) Wagner, Handbuch der Technologie V p. 623.
3) Annal. der Chemie und Pharm. CXXVII p. 126.
4) Jahresbericht 1861 p. 622.

Antimon soll aus der Lauge nach Triplier[1]) dadurch ausgeschieden werden, dass man die Lauge fast bis zur Trockne verdampft, wo beim Wiederauflösen das Antimon (doch nur theilweise als Oxychlorid. d. Red.) zurückbleibt.

IV. Das Fällen des Kupfers aus der Lauge geschieht

1) durch Eisen, wobei zu bemerken ist, dass dasselbe nicht nur das Kupfer, sondern auch Arsen, Antimon, Thallium, kurz alle negativen Metalle fällt, welche das Kupfer gewöhnlich begleiten. Ausserdem ist das gefällte Kupfer mit basisch schwefelsaurem Eisenoxyd verunreinigt. Der Theorie nach braucht man zur Fällung von 100 Th. Kupfer 88 Th. Eisen, während man thatsächlich 200—300 Th. consumirt. Man wendet das Eisen an als Stabeisen, Gusseisen (in welchem Falle der nach dem Auflösen des Eisens zurückbleibende Graphit das Kupfer verunreinigt), Eisenschwamm [nach Aas[2])], Eisendrehspäne, Abfälle von der Weissblechfabrikation nach Michell[3]) [welchen vorher durch Natronlauge das Zinn entzogen wurde[4])];

2) durch Schwefelwasserstoff, zuerst von Sinding[5]) zu Foldal in Norwegen in Anwendung gebracht. Das gefällte Schwefelkupfer wird entweder auf Kupfervitriol oder auf metallischem Kupfer verarbeitet. Ein grosser Uebelstand der sonst so vortrefflichen Methode ist die nachtheilige Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die Gesundheit der Arbeiter;

3) durch Schwefelalkalimetalle und durch Säuren zersetzbare Sulfurete, so Schwefelcalcium (Sodarückstände) nach Haeffely[6]), Schwefeleisen nach Gossage[7]), Schwefelnatrium (bereitet durch Calcination von Tangasche mit Kohle) nach Stromeyer[8]) etc.[9]).

---

1) Triplier, Berg- und hüttenm. Zeit. 1852 p. 544.
2) Jahresbericht 1862 p. 133.
3) Jahresbericht 1861 p. 107.
4) Jahresbericht 1857 p. 32.
5) Jahresbericht 1862 p. 124.
6) Jahresbericht 1862 p. 110.
7) Jahresbericht 1859 p. 88.
8) Rammelsberg, Chem. Metallurgie 1865 p. 357.
9) In einem unsrer vorzüglichsten Handbücher der metallurg. Hüttenkunde ist unter den Präcipitationsmitteln des Kupfers aus der Lauge auch das Kohlenoxydgas angeführt und als Quelle für diese Notiz mein Jahresbericht 1858 p. 73 genannt. An der angezogenen Stelle ist aber nur davon die Rede, dass Allain zur Reduktion von *auf nassem Wege erhaltenem Kupferoxyd* anstatt fester Brennstoffe des Kohlenoxydgases sich bedient. W.

Fleitmann[1]) (in Iserlohn) knüpft an die im vorigen Jahresberichte[2]) mitgetheilten Beobachtungen C. G. Reischauer's über die Verunreinigungen des Werkkupfers einige auf eigene Wahrnehmungen basirte Bemerkungen. Während Reischauer's Mittheilungen vermuthen lassen, dass sich derselbe die Verunreinigungen im Kupfer in metallischer Form vorhanden denkt[3]), ist nach Fleitmann's Erfahrungen die Form, in welcher diese Verunreinigungen im Kupfer enthalten sind, eine sehr verschiedene. Während Eisen, Nickel, Blei, Kupfer (soweit sie im Rückstand von der Lösung in Salpetersäure gefunden werden) als Oxyde vorhanden sind, scheint dies mit der Antimonsäure und dem Zinnoxyd nur theilweise der Fall zu sein. Die letzteren Oxyde werden zum grössten Theile durch die Oxydation mit Salpetersäure gebildet und sind im Kupfer als Metalle vorhanden[4]). Ein kleiner Theil Antimonsäure und Zinnoxyd scheint neben Arsensäure und Kieselsäure mit den Oxyden des Eisens, Nickels, Kupfers und Bleies verbunden zu sein, und es sind diese Verunreinigungen in dem Kupfer in Form von wirklichen Schlacken oder silicatartigen Verbindungen enthalten. Die bisherigen Erfahrungen sträuben sich zwar sehr gegen die Annahme, dass silicatartige Verbindungen sich in Metallen aufzulösen vermögen, und doch ist es in Wirklichkeit so, wie sich der Verf. durch zahlreiche Versuche überzeugt hat. Reine Metalle sowol wie Schwefelmetalle vermögen unter Umständen die ihnen ganz heterogenen Silicatverbindungen in der Hitze aufzulösen und setzen dieselben während des Erkaltens meistens in krystallinischer Form wieder ab. Hieraus erklärt sich auch das Auffinden des Kalks in den Versuchen Reischauer's, den letzterer als vermuthlich von dem angewendeten Weinstein herrührend bezeichnet. Verfasser fand in dergleichen Rückständen von der Lösung des Kupfers in Salpetersäure in der Regel etwas Kalk und Magnesia. Dass Reischauer keine Kieselsäure gefunden hat, ist, sagt der Verf., auffallend, doch ist die Menge derselben oft so unbedeutend, dass sie der Beobachtung leicht entgehen kann. Ist das untersuchte Kupfer schwefelhaltig, so bleibt bei dem Rückstand von der Lösung in verdünnter Salpetersäure in der Regel eine kleine Quantität Schwefelkupfer zu-

1) Fleitmann, Dingl. Journ. CLXXV p. 33; Polyt. Centralbl. 1865 p. 390; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 123.

2) Jahresbericht 1864 p. 114.

3) Die Frage, in welcher Form die Verunreinigungen im Kupfer sich finden, beabsichtigte Reischauer (vergl. Dingl. Journ. CLXXV p. 34) in seiner Mittheilung unerörtert zu lassen.

4) Es sei hier bemerkt, dass Luckow bei Analysen von Kupfersorten des Handels den galvanischen Strom benutzt. Vergl. Dingl. Journ. CLXXVII p. 235.

rück, da dieses der Einwirkung der Salpetersäure mehr widersteht als das metallische Kupfer. Verf. vermuthet, dass solches auch bei den Versuchen von Reischauer der Fall war, und erklärt sich hiermit die weitere Extraction von Kupfer aus dem Rückstand durch Behandlung mit stärkerer Salpetersäure. Indessen wird auch den mit Kieselsäure, Arseniksäure und Antimonsäure verbundenen Oxyden das darin enthaltene Kupferoxydul theilweise durch starke Salpetersäure entzogen, während Eisenoxyduloxyd und Nickeloxydul fast gar nicht angegriffen werden.

Das Kupfer enthält mithin einen Theil der Verunreinigungen, namentlich das Eisen, das Nickel, das Blei, in Form von Oxyden, verbunden (neben etwas Kupferoxydul und alkalischen Erden) mit Kieselsäure, Arsensäure, Antimonsäure, Zinnoxyd. Es sind diese Bestandtheile in dem geschmolzenen Kupfer gelöst und trennen sich von demselben beim Erkalten. Beim Behandeln des Kupfers mit Salpetersäure bleiben sie als schwer lösliche, wenn auch sehr basische silicatartige Verbindungen, resp. als krystallinische Schlacken zurück. Ein anderer Theil der Verunreinigungen, namentlich das Antimon, das Arsen, das Zinn und das Blei, aber auch ein Theil des Eisens und Nickels ist in metallischer Form im Kupfer enthalten. Von diesen bleiben Antimon und Zinn selbstredend beim Behandeln mit Salpetersäure als unlösliche Oxyde zurück; ein Theil des Bleies ebenfalls, wenn das Kupfer schwefelhaltig war, als schwefelsaures Bleioxyd. Auch ist bei grösserem Gehalt an Schwefel der Rückstand mit etwas Schwefelkupfer vermengt, welches neben freiem Schwefel in der Regel etwas Arsenik enthält. Die Verunreinigungen lösen sich in der verdünnten Salpetersäure auf.

Phosphorkupfer. Gegenwärtig wird auf mehreren Birminghamer Werken neuerdings dem Kupfer etwas Phosphor zugesetzt, wodurch die Härte und Zähigkeit des Metalles ausserordentlich erhöht werden soll. Abel[1]) in London, der auf diese Wirkung des Phosphors zuerst wieder aufmerksam machte, hat nun auch Versuche mit Kanonenmetall angestellt, dem kleine Mengen Phosphor zugesetzt waren. Das Metall wird durch diesen Zusatz zäher, gleichförmiger und härter, verliert aber an Widerstandsfähigkeit gegen heftige Stösse, namentlich wenn der Phosphorgehalt über 1 Proc. beträgt, und lässt sich auch nicht gut walzen.

Ueber die grosse Verbreitung des Kupfers im Thierreiche machte G. L. Ulex[2]) interessante Mittheilungen. Er unter-

1) Chem. Centralbl. 1866 p. 65; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 398.
2) Ulex, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 376; Polyt. Notizblatt 1865 p. 277; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 428.

suchte nämlich Thiere der verschiedensten Klassen und Länder (aus dem zoologischen Garten in Hamburg) auf Kupfer und fand dabei in 1 Grm. Asche der animalischen Theile von 0,0001 — 0,012 Grm. Kupfer und ausserdem oft auch Blei. So fand sich Kupfer z. B. im Muskelfleisch des Menschen, im Pferd, im Rind, im Hühnerei etc. etc., kurz in allen Thieren, wo man es suchte, so dass sich auf eine allgemeine Verbreitung desselben im Thierreich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen lässt. Weiter wurde auch das Schwedische Filtrirpapier von J. Whatman untersucht, von dem 10 Grm. 0,03 Grm. Asche ergaben, aus der mit Leichtigkeit halbe Nadelkopfs grosse Plättchen metallischen Kupfers reducirt werden konnten; auch Holzkohle gab eine kupferhaltige Asche.

Kupferproduktion in Europa. Sie beträgt nach O. Hausner[1]) jährlich 741,800 Ctr., davon kommen auf:

Grossbritannien	297,000 Ctr.
Russland	103,000 „
Spanien	72,000 „
Preussen	63,000 „
Schweden und Norwegen	49,000 „
Oesterreich	53,800 „
Frankreich	47,000 „
Belgien	39,000 „
Italien	7,000 „
Hannover	3,500 „
Kurhessen	1,500 „
etc. etc.	

Kupfer- und andere Legirungen.

A. Terreil[2]) analysirte eine antike Bronze aus der Höhle von Laugeril (Dordogne) von unregelmässiger Gestalt und in der Farbe dem alten Glockengut ähnlich. Er fand:

Kupfer	85,98
Zinn	12,64
Blei	1,09
Zink	0,51
Eisen	Spuren
	100,22

Die das Metall bedeckende Patina[3]), von aussen grün, von innen roth, gab bei der Analyse: Kupfer 57,27, Zinn 8,40, Blei 1,02,

1) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa, Lemberg 1865 Bd. II p. 223.

2) A. Terreil, Compt. rend. LX p. 177; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 110; Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 314.

3) Jahresbericht 1864 p. 119.

Zink 0,46, Eisen 1,61, Kalk 0,18, Chlor 5,35, Thon 9,86 Wasser 4,40, Sauerstoff 7,25, Kohlensäure 4,25.

D. Forbes[1]) untersuchte eine in Hindostan gefundene Statue des Buddha. Eine frisch bloss gelegte Fläche dieser Statue, deren Alter sich auf circa 3500 Jahre schätzen lässt, zeigte eine dunkle Kupferfarbe; das spec. Gewicht war = 8,29. Die Analyse ergab:

Kupfer	91,502
Eisen	7,591
Silber	0,021
Gold	0,005
Nickel, Mangan	Spuren
Arsenik	0,079
Schwefel	0,510
Unauflösliches	0,292
	100,000

Es scheint demnach, dass die Statue aus rohem Kupfer gearbeitet worden sein mag.

Olivier[2]) fand bei der Analyse einer keltischen Pfeilspitze aus Russland:

Kupfer	70,30
Zinn	24,53
Blei	5,20
	100,03

Diese Spitze war dem Anschein nach gegossen, wenig spröde und auf dem Bruche krystallinisch und silberweiss. Andere Pfeilspitzen von demselben Fundorte zeigten eine grössere Sprödigkeit, was eine Folge eines geringern Wismuthgehaltes war.

Libert de Paradis[3]) hielt in Wien einen Vortrag über das Sterrometall[4]), aus dem wir zur Ergänzung unserer früheren Mittheilungen Folgendes entnehmen. Die Legirung zeichnet sich durch vorzügliche Schmiedbarkeit im rothwarmen Zustande und sehr grosse Dehnbarkeit aus; das spec. Gewicht des gegossenen Metalls beträgt 8,30, des geschmiedeten 8,36 und des gezogenen 8,40; die absolute Festigkeit

gegossen	524	Ctr. Wien. pro Qdtzll. W.	(= 42,29	Kilogr. pro Qdtmillim.)
geschmiedet	669	„ „ „ „ „	= 53,99	„ „ „
gezogen	740	„ „ „ „ „	= 59,72	„ „ „

Die Elasticitätsgrenze beträgt bei der gewöhnlichen Gussmethode $^1/_{900}$, bei einer neuen von Rosthorn erfundenen steigt sie bis $^1/_{700}$

1) D. Forbes, Chemic. News 1865 XI p. 1; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 129; Chem. Centralbl. 1865 p. 784.
2) Olivier, Russische Zeitschrift für Pharm. II p. 467.
3) Libert de Paradis, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 333.
4) Jahresbericht 1860 p. 124; 1861 p. 121; 1862 p. 138; 1863 p. 172.

(Gusseisen $^1/_{1200}$, Bronze für Kanonenguss $^1/_{1550}$). Das Sterro kann aus Gusssterro nicht blos durch Schmieden im rothwarmen Zustand, sondern auch durch Pressen in Schmiedesterro übergeführt werden; die absolute Festigkeit eines solches gepressten Sterro betrug nach v. Uchatius 635 Ctr. Wien pro Qdtzll. (51,24 Kilogr. pro Qdtmillimtr.). Die Versuche über die absolute Festigkeit sind schon vor längerer Zeit angestellt und würde das jetzt nach verbesserten Methoden erzeugte Metall wahrscheinlich höhere Resultate ergeben. Die Härte kann in gewissen Grenzen, deren Minimum die der harten Bronze übertrifft, dem Bedürfnisse des herzustellenden Gegenstandes angepasst werden; so ist z. B. gewalztes Sterro ein trefflicher Ersatz des harten Messings für Uhrmacher, von denen es auch schon mehrfach verwendet wird. Der Preis stellt sich durchschnittlich einige Gulden pro Ctr. niedriger als für neue Bronze. Guss- und Schmiedesterro, noch mehr aber Bleche daraus, nehmen ungemein hohen Glanz und Politur an, die Farbe nähert sich der des Goldes No. 2 Oester. gesetzliche Legirung, so dass sich das Metall sehr zu Luxusartikeln eignet.

Das *Gusssterro* eignet sich sehr gut zum Ersatz von Roth- und Gelbguss in allen Fällen, wo bedeutende Dichtigkeit, absolute Festigkeit und Härte beansprucht wird. Ausser zu Geschützen wurde es bisher benutzt zu 1. Lagern, die eine doppelte bis vierfache Dauer gegen Rothgusslager ergeben haben, 2. Pumpenkörpern für hydraulische Pressen, in den Maschinenfabriken von H. Dingler und C. Sigl in Wien ausschliesslich verwendet, 3. Walzen für Kattundruckereien und Quetschwalzen für Pulverfabriken, 4. Wechseln und Hähnen für Stearinfabriken, wo Bronze in kürzester Zeit unbrauchbar wird, Sterro schon seit drei Jahren dicht hält; von H. Dingler wird es für diesen Zweck ausschliesslich angewendet; 5. Futterringe für Exentrics bei Locomotiven, Ventile aller Art und eine Menge kleinerer Artikel haben sich glänzend bewährt.

Das *Schmiedesterro* glaubt de Paradis berufen, mit der Zeit im Maschinenbau wegen seiner grossen absoluten Festigkeit eine sehr bedeutende Rolle zu spielen, nicht allein als Ersatz des Eisens, sondern auch des Stahles, so oft die viel grössere absolute Festigkeit des letztern nicht ganz abgenutzt sein sollte; in beiden Fällen aber hauptsächlich dann, wenn die Maschinentheile dem Rosten stark ausgesetzt sind. Unter den bisher als Schmiedesterro erzeugten Gegenständen sind besonders zu erwähnen: Schrauben und Bolzen, Kolbenringe für Dampfmaschinen, Holländermesser für die Fabrikation weisser Papiere; sehr empfehlenswerth sind die kleinen Lager, namentlich für die Spindeln an Spinnmaschinen, die durch Pressen im rothwarmen Zustand sehr leicht aus Gusssterro stückweise hergestellt werden und

ausserordentlich dauerhaft sind. Das Gusssterro lässt sich nur im rothwarmen Zustand mit Sicherheit in Schmiedesterro überführen; zu grosse Hitze verdirbt das Metall vollständig und macht es bröcklich, das Hämmern oder Pressen bei zu geringer Temperatur schadet der Textur. Es sind daher mehr aber leichtere Hitzen nöthig als z. B. bei der Bearbeitung des Eisens, doch leidet die Qualität des Metalls durch das öftere Erhitzen gar nicht, wenn dieses nicht zu hoch getrieben wird. Im Anfang muss das in Schmiedesterro überzuführende Stück rothwarm leicht überhämmert werden, wodurch eine dünne Schicht Schmiedesterro gebildet wird, die den Kern von Gusssterro umgiebt. Schliesslich sei noch kurz erwähnt, dass gegossene wie gepresste Kanonen von Sterrometall bei den Versuchen sich auf das Beste bewährt haben; die Verfügung, dass alle kleineren Kaliber für die K. K. Kriegsmarine aus Sterroguss herzustellen seien, hat bis jetzt nur aus ökonomischen Gründen nicht durchgeführt werden können.

Eine bewährte Legirung für Zapfenlager besteht nach H. Wagner[1]) (in Bensheim) aus 38 Th. Zinn, 47 Th. Zink, 4 Th. Blei, 6 Th. Antimonmetall, 1 Th. Weissblech und 1 Th. Kupfer. Das Zinn, Blei und Antimon werden in einem Graphittiegel unter einer starken Decke von Holzkohlen rasch eingeschmolzen und dann das Zink nach und nach zugesetzt; wenn vollständig geschmolzen, wird das Weissblech und Kupfer eingerührt. Während des Schmelzens muss der Tiegel mit einem abgerundeten Ziegelstein möglichst bedeckt bleiben, damit die Metalle sich nicht oxydiren; ebenso ist eine Ueberhitzung sorgfältig zu vermeiden. Alte ausgelaufene Rothgusslager werden sorgfältig verzinnt, an ihren Platz zurückgebracht, und, wenn die Welle durch Unterlegen in ihrer richtigen Lage, mit umgelegten Holzkohlen zu schwacher Kirschrothglut erhitzt; dann werden die glühenden Kohlen rasch entfernt, die Seiten des Lagers mit vorher gerichteten Pappdeckeln und plastischem Thon verwahrt und der Zwischenraum mit der Composition ausgegossen. Auch kann in Ermangelung eines Lagers die Composition unter den erwähnten Bedingungen einfach in das handwarme Lagergestell gegossen werden, nachdem man dessen Innenfläche mit feingeschlemmtem Graphit vorsichtig abgerieben. Das erkaltete Lager wird herausgenommen und etwa überstehende Theile mit Säge und Feile entfernt. Bei Holländern, deren Lager früher leicht warm liefen und durch Stoss und Druck sehr Noth litten, zeigt diese Composition seit ca. $1^3/_4$ Jahren eine kaum merkliche Abnutzung; die Lager liefen bei geringerm Oelverbrauch stets kalt. Gleichen Erfolg erhielt man bei allen Lagern der Papiermaschinen,

---

1) H. Wagner, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 285.

Satinirwerke und Dampfmaschinen, für welche letztere der Composition noch 4 Th. Antimon zugesetzt wurden, um sie etwas härter zu machen. Eine Legirung zu gleichem Zwecke welche sich Dunlevie und Jones[1]) kürzlich in England patentiren liessen, besteht aus Zinn und Zink nebst wenig Kupfer und Antimon, soll sehr dauerhaft sein und sich bei der Reibung nur wenig erhitzen. 4 Th. Kupfer werden in einem Tiegel eingeschmolzen, dazu 16 Th. Blockzinn und 1 Th. Antimon gesetzt und wenn Alles zusammengeschmolzen ist, in eine Form ausgegossen. Dann werden in einem andern Gefässe 128 Th. Zink mit 96 Th. Blockzinn zusammengeschmolzen und dazu die obige Kupfer-Zinn-Antimonlegirung gesetzt.

O. E. Prieger[2]) liess sich (in mehreren Ländern) folgendes Verfahren der Fabrikation von Eisenmangan (Ferromangan) und von Kupfermangan (Cupromangan) patentiren.

α) *Darstellung des Eisenmangans.* Die Manganerze (Braunstein) oder Manganerzrückstände (Braunsteinausschlag etc.) oder sonstigen manganhaltigen Substanzen werden gepulvert und wenn sie wasserhaltig sind, getrocknet und dann mit einer zu ihrer Reduktion hinlänglichen Quantität Holzkohlenpulver gemengt. Dieses Gemenge wird mit der erforderlichen Menge Guss- oder Stabeisen oder Stahl irgend einer Sorte versetzt, welche in möglichst zertheiltem Zustande angewendet werden müssen, z. B. als Granalien, als Feil-, Dreh- oder Bohrspäne, als Draht oder Blechabfälle etc. Die Menge des zuzusetzenden Eisens oder Stahls richtet sich nach der darzustellenden Sorte des Eisenmangans. Das Gemenge der drei Substanzen, also der Manganerze, des Kohlenpulvers und des Eisens, beziehungsweise des Stahls, wird in einem Schmelztiegel, am besten in Graphittiegeln, welche etwa 15 bis 25 Kilogr. fassen, eingetragen und mit einer Schicht von Kohlenlösche, Flussspath, Kochsalz oder irgend einer anderen Substanz bedeckt, welche den oxydirenden Einfluss der atmosphärischen Luft abzuhalten vermag. Darauf werden die Tiegel einer mehrstündigen Weissglut ausgesetzt; dabei wird das Mangan reducirt, worauf es sich mit dem geschmolzenen Eisen verbindet und sich nach dem Erkalten des Tiegels als ein mit grünlicher Schlacke bedeckter Regulus von Eisenmangan am Boden des ersteren vorfindet. Man kann auch die Legirung in noch flüssigem Zustande ausgiessen. Die Darstellung des Eisenmangans wird, wenn es die Umstände erlauben, ununter-

---

1) Dunlevie und Jones, London Journ. of arts 1865 p. 205; Dingl. Journ. CLXXVII p. 326; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 208.

2) O. E. Prieger, Génie industriel 1865 Avril p. 317; Dingl. Journ. CLXXVII p. 303; Polyt. Centralbl. 1865 p. 811 und 1263; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 543; Polyt. Notizbl. 1865 p. 236; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 224; Chem. Centralbl. 1865 p. 224.

brochen betrieben, indem nach dem Herausnehmen der die fertige Legirung enthaltenden Tiegel sofort andere, vorher auf gleiche Weise beschickte (und gehörig vorgewärmte) Tiegel eingesetzt werden.

Wollte man blosses Gemenge von Manganerz und Kohle auf ähnliche Weise behandeln, so würden die vorhandenen Manganoxyde durch den Kohlenstoff allerdings ebenso wie bei Gegenwart von Eisen reducirt werden; aber einen Regulus von Manganmetall würde man nicht erhalten können, weil die Partikel des letzteren theils mit dem Silicium der vorhandenen kieselsäurehaltigen Körper, theils mit dem mehr oder weniger Kohlenstoff sich verbinden und nach dem Erkalten des Tiegels ein ausserordentlich feines Pulver bilden würden, welches in Berührung mit der Luft sich sehr rasch wieder oxydirt. Die Darstellung des Manganmetalls würde somit ohne Zusatz von Eisen oder Stahl sehr kostspielig und daher dessen Anwendung zu technischen Zwecken unmöglich sein.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Ferromangan ist eine völlig homogene, durch und durch gleichartig aus Eisen und Mangan zusammengesetzte Substanz von bedeutender Härte, denn sie ist härter als Quarz und der härteste Stahl. Bei ziemlicher Sprödigkeit nimmt sie eine ausgezeichnete Politur an; ihre Farbe ist zwischen Stahlgrau und Silberweiss. Das Eisenmangan schmilzt bei Rothglühhitze und füllt beim Giessen die Formen sehr scharf aus. An der Luft ist es unveränderlich und oxydirt sich selbst nach Jahren nicht; sogar unter Wasser oxydirt es sich nur oberflächlich. Der Patentinhaber hat Legirungen des Eisens mit Mangan von verschiedener Zusammensetzung dargestellt; als die vortheilhaftesten haben sich nach seiner Erfahrung die beiden nach den Formeln Mn_2Fe und Mn_4Fe zusammengesetzen erwiesen; also die Legirung aus 2 Aeq. Mangan und 1 Aeq. Eisen, entsprechend 66,3 Proc. des ersteren, und die aus 4 Aeq. oder 79,7 Mangan und 1 Aeq. Eisen [1]. Beide Verbindungen zeigen auf dem Bruche in der Mitte des Regulus eine deutlich krystallinische Structur; nach den Rändern zu erscheint der Bruch in Folge des rascheren Erkaltens körnig. Eine sehr wichtige Eigenschaft ist die durchaus gleichartige Zusammensetzung, die vollkommene Homogenität der Legirungen. Da das Eisenmangan mit jedem beliebigen Mangangehalte dargestellt werden kann, so lässt sich dem Eisen wie dem Stahle jeder beliebige Gehalt an Manganmetall, in Form von Eisenmangan, mit mathematischer Genauigkeit ertheilen. Das Eisenmangan enthält neben

1) Bei dem grossen Interesse, welches die Manganlegirungen erwecken, ist es als eine wesentliche Lücke in obiger Mittheilung zu bezeichnen, dass der Verf. die Resultate der Analysen der von ihm dargestellten Legirungen nicht mittheilt. D. Red.

Eisen und Mangan nur Spuren von Kohlenstoff. Manche Roheisensorten, z. B. Spiegeleisen enthalten etwas Mangan, indessen in so geringer und so schwankender Menge, dass sie dem Prieger'schen Eisenmangan durchaus nicht zur Seite gestellt werden können, indem in diesem das Mangan der überwiegende, typische Bestandtheil ist.

Das Eisenmangan lässt sich zu verschiedenen technischen Zwecken verwenden. Durch einen Zusatz von 0,1 bis 5 Proc. Manganmetall in Form von Eisenmangan zum Stabeisen und Stahl wird die Härte und die Widerstandsfähigkeit oder Festigkeit dieser Metalle vermehrt, ohne dass ihre übrigen guten Eigenschaften (Dehnbarkeit, Schweissbarkeit etc.) beeinträchtigt werden. Der Stahl erlangt durch einen Mangangehalt grössere Streckbarkeit, so dass er sich bei der stärksten Rothglühhitze hämmern lässt, ohne Risse zu erhalten oder sonst zu verderben, was anderer Stahl nicht aushält, z. B. Gussstahl, der nur bei dunkler Rothgluth hämmerbar wird. Gleichzeitig wird durch einen Mangangehalt die Schweissbarkeit des Stahls erhöht. Setzt man bei der Fabrikation des Gussstahls der gewöhnlichen Tiegelcharge 0,1 bis 2 Proc. Mangan in Form von Eisenmangan zu, so wird das Produkt härter und fester, und zwar entsprechend der Menge des zugesetzten Eisenmangans, welche selbstverständlich ihre Grenzen hat. Durch einen Zusatz von 0,1 bis 3 Proc. Manganmetall in Form von Eisenmangan bei der Darstellung des Puddelstahls erhielt Prieger einen Stahl, dessen Festigkeit um 15 bis 30 Proc. grösser ist, als die desselben, ohne diesen Zusatz fabricirten Puddelstahls. Als er beim Stahlpuddeln dem Roheisen 1 bis 3 Proc. Eisenmangan zusetzte, erhielt er einen zu Meisseln, Drehstählen und anderen harten, schneidenden Instrumenten von vorzüglicher Qualität, wie sie aus Puddelstahl bisher noch nicht angefertigt werden konnten, ganz besonders geeigneten Stahl. Diese Wirkungen eines Zusatzes von Eisenmangan zum Roheisen und Stahl sind durch zahlreiche Versuche festgestellt; auch ist aus dem neuen Stahle bereits eine bedeutende Menge von Werkzeugen angefertigt worden. Die absolute Festigkeit des aus schottischem Roheisen mit einem Zusatz von 0,5 bis 3 Proc. Manganmetall erzeugten Puddelstahls wurde durch eine Reihe von Versuchen mit aus diesem Stahl angefertigten Stäben und Platten erprobt und bestimmt. Die Platten brachen bei einer Belastung von 50,000 bis 54,000 Kilogr. auf 525 Qdtmillimtr., wogegen Platten aus gewöhnlichem, ohne Manganzusatz aus demselben Roheisen dargestellten Puddelstahle bei einer Belastung von 40,000 Kilogr. brachen.

Der Patentträger hat bereits mehrere Tonnen Eisenmangan von 50 und 80 Proc. Mangangehalt fabricirt; das nach seinem Verfahren in Form von Eisenmangan dargestellte Manganmetall hat etwa den Preis des Kupfers.

β) *Darstellung des Kupfermangans.* Die Manganerze oder sonstigen manganhaltigen Substanzen werden auf dieselbe Weise wie bei der Erzeugung des Eisenmangans vorbereitet und mit derselben Quantität Holzkohle gemengt; dann wird ebenfalls möglichst zertheiltes metallisches Kupfer — oder Kupferzink oder Kupferzinnlegirung, falls es sich um die Darstellung von Verbindungen des Kupfermangans mit diesen letzteren handelt — zugesetzt. Das Gemenge wird in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Eisenmangans angegeben zum König zusammengeschmolzen.

Das Kupfermangan ist leicht schmelzbar, hart, zähe, fest und dehnbar; es lässt sich zu dünnen Blechen auswalzen und zu feinem Draht ausziehen, ohne zu brechen oder zu reissen. Bis jetzt war das Kupfermangan noch unbekannt, ebenso seine Verbindungen mit Zink-, Zinkzinn- und Zinknickellegirungen. Es lässt sich eine ganze Reihe von solchen Compositionen darstellen; mehrere derselben sind zu technischen oder künstlerischen Zwecken sehr wohl zu verwerthen. Namentlich sind die Kupfermangan-Zinklegirungen, welche schmelzbar und zähe sind, sich leicht verarbeiten lassen und eine der des Feinsilbers ähnliche Farbe und fast denselben Glanz wie letzteres besitzen, sowie die Kupfermangan-Zinnzinklegirungen, welche gleichfalls leicht schmelzbar und dabei hart sind und in Bezug auf Farbe und Glanz dem Silber ähneln, hier zu erwähnen. Die Herstellungskosten für Cupromangan und Bronze sind so ziemlich gleich, doch ist ersteres wegen seiner grösseren Härte und Zähigkeit für viele Anwendungen der Bronze vorzuziehen.

Auf ähnliche Weise wie Prieger stellt jetzt auf Bessemer's Anregung auch Henderson[1]) (in Glasgow) eine Eisenmanganlegirung dar, die 25—30 Proc. Mangan enthält und zum Ersatz des Spiegeleisens beim Bessemerprocess dient. Nach Bessemer's Angabe erhält man bei Anwendung dieser Legirung einen weit bessern Stahl als mit Spiegeleisen.

O. Haug[2]) giebt Beiträge zur Erklärung des Vorganges beim Gelbbrennen des Messings[3]), welches auf folgende Weise ausgeführt wird. Man beseitigt zuvörderst die unschöne, die Arbeitsstücke mehr oder weniger bedeckende, unregelmässige Oxydhaut durch

1) Henderson, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 398.

2) O. Haug, Dingl. Journ. CLXVI p. 226; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 215; Gewerbebl. für Kurhessen 1865 p. 594; Fürther Gewerbezeit. 1865 p. 83; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 288; Polyt. Centralbl. 1865 p. 855; Polyt. Notizbl. 1865 p. 197; Chem. Centralbl. 1865 p. 671.

3) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 31; 1856 p. 39.

eine Vorbeize (1 Th. englische Schwefelsäure auf etwa 10 Th. Wasser), in welcher man sie nach Erforderniss kürzere oder längere Zeit verweilen lässt, bis eben dieser Oxydüberzug vollständig entfernt ist und die reine Oberfläche der Metalllegirung zum Vorschein kommt. Von diesem Vorbeizen, bei dem also die natürliche Farbe der Legirung, aus der die Waaren gefertigt sind, nicht alterirt wird, ist das eigentliche Gelbbrennen oder Abbrennen wesentlich verschieden, indem durch letzteres, der sogenannten Schnellbeize, den dieser Operation unterzogenen Gegenständen an der Oberfläche ein von deren innerer Metallmasse verschiedener höher gelber und wie gesagt goldähnlicher Farbenton ertheilt wird. Man bewerkstelligt dieses durch Eintauchen der vorgebeizten Gegenstände in starke Salpetersäure oder eine Mischung dieser Säure mit Schwefelsäure und nachfolgendes rasches Abspülen in viel Wasser. Wesentlich ist hierbei, dass man das Entfernen des Arbeitsstückes aus der Schnellbeize und das Einbringen in das Waschwasser möglichst eilfertig vollführe, da sonst die Oberfläche des Gegenstandes die erlangte hochgelbe Farbe wieder vollends einbüsst und eine schmutzige gänzlich unansehnliche dunkle Färbung annimmt. Die Versuche, welche dieser Mittheilung zu Grunde liegen, bezweckten die Natur der bei dieser Operation des Gelbbrennens an der Oberfläche des Metalls statthabenden stofflichen Veränderung auf directem Wege zu controliren. Es musste sofort die Frage entstehen, ob der dabei sich herstellende höhere Farbenton an der Oberfläche des Metalls mit einer Aenderung des Verhältnisses zwischen den die Legirung constituirenden Metallen verknüpft sei oder nicht, mit anderen Worten, ob die äusserste Schicht des gelbgebrannten Gegenstandes eine andere Zusammensetzung habe als die innere Masse desselben oder die Legirung vor dem Abbrennen. Der Versuch bejahte dies. Es zeigte sich nämlich, dass von der Beize Kupfer und Zink nicht in demselben Verhältnisse aufgenommen wurden, wie sie sich im Messing fanden, sondern dass verhältnissmässig mehr Zink als Kupfer in die Lösung übergeht. Es findet nämlich an der gelbgebrannten Oberfläche eine beträchtliche Anreicherung durch Kupfer statt und diese Thatsache erklärt den höher gelben Farbenton derselben.

Dullo[1]) stellte Untersuchungen an über leichtschmelzbare Legirungen, deren Herstellung insofern Schwierigkeiten darbietet, als verschiedene Ansichten darüber herrschen, welchen Temperaturgrad man als den Schmelzpunkt der Legirung zu betrachten hat, ob den dünnflüssigen Zustand, bei der die Legirung gegossen werden kann, oder die Temperatur, bei welcher die Legirung mehr oder weniger

1) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 21; Polyt. Centralblatt 1865 p. 953.

butterartig ist, oder endlich die, bei welcher das Metall vollständig erhärtet ist, d. h. bei welcher die Legirung anfängt weich zu werden. Erhöht wird die Schwierigkeit noch dadurch, dass man nicht immer im Stande ist, Legirungen darzustellen, die nicht beim allmäligen Uebergang aus dem dünnflüssigen in den butterartigen Zustand zuerst eine schwere schmelzbare Legirung als feste Körnchen ausscheidet, während eine leichter schmelzbare Legirung flüssig bleibt. Nur selten kann man Legirungen herstellen, die beim Uebergang aus dem dünnflüssigen Zustand bis zum Erhärtungspunkte vollständig homogen bleiben und sich nicht in schwerer und leichter schmelzbare Metalle trennen; noch schwieriger aber sind solche Legirungen, die ihre Temperatur nicht ändern, während sie aus dem dünnflüssigen in den harten Zustand übergehen. Je nach dem Zweck, zu welchem die Legirung gebraucht werden soll, wird es besonders wichtig sein, den Temperaturgrad genau zu bestimmen, bei welchem die Legirung eben anfängt dünnflüssig zu werden, oder den Temperaturgrad, bei welchem sie anfängt weich zu werden, welcher letztere Punkt mit dem Erhärtungspunkt zusammenfällt, nämlich denjenigen Temperaturgrad, bei welchem die geschmolzene Legirung vollkommen erstarrt. Bei den nachfolgenden Legirungen sind beide Punkte zusammengestellt, der Flüssigkeitspunkt und der Erstarrungspunkt, die Legirungen sind im Oelbade geschmolzen und die Temperaturgrade durch zwei vorher abgestimmte Thermometer gemessen.

Zusammensetzung der Legirungen.	Flüssigkeitspunkt nach Celsius.	Erstarrungspunkt nach Celsius.
120 Th. Blei, 140 Th. Zinn, 120 Th. Wismuth	130°	112°
145 Th. Blei, 145 Th. Zinn, 100 Th. Wismuth	140°	129°
150 Th. Blei, 150 Th. Zinn, 75 Th. Wismuth	150°	135°
150 Th. Blei, 150 Th. Zinn, 50 Th. Wismuth	160°	150°
170 Th. Blei, 180 Th. Zinn, 35 Th. Wismuth	170°	163°
210 Th. Blei, 190 Th. Zinn, 30 Th. Wismuth	180°	165°
140 Th. Blei, 155 Th. Zinn	190°	180°
200 Th. Blei, 185 Th. Zinn	200°	180°
200 Th. Blei, 180 Th. Zinn	210°	180°
240 Th. Blei, 150 Th. Zinn	220°	180°
207 Th. Blei, 294 Th. Zinn	180°	180°

Im Allgemeinen ist in Rücksicht auf die Legirungen zu bemerken, dass die Zusammensetzungen nicht proportional zum Schmelzpunkt sich verhalten; es wurde versucht, ob solche Beziehungen stattfänden, ob eine zu einer bestimmten Menge Blei hinzugefügte Menge Zinn eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 10° C. bewirken würde und wie

gross diese Menge Zinn im Verhältniss zum Blei sei. Es wurde aber davon abgestanden, weil sich bald zeigte, dass derartige genaue Beziehungen nicht zu existiren scheinen. Die Legirung, welche aus 150 Th. Blei, 150 Th. Zinn und 50 Th. Wismuth besteht, also nahezu aus 6 Atomen Blei, 12 Atomen Zinn und 1 Atom Wismuth, was genau folgende absolute Gewichtsmengen repräsentirt: 155 Th. Blei, 177 Th. Zinn, 52 Th. Wismuth, diese Legirung verhält sich insofern vorzüglich, als sie beim allmäligen Uebergang aus dem Flüssigkeits- in den Erstarrungspunkt homogen bleibt, d. h. nicht feste Körper beim Erkalten aussondert.

Die Tabelle zeigt ferner bei den fünf letzten Legirungen einen constanten Erstarrungspunkt bei 180° C. Wenn man diese Legirungen geschmolzen hat, so fangen, je nach ihrer Zusammensetzung bei 180, 190, 200, 210, 220° C. feste Körperchen an sich auszuscheiden, und zwar geht dieses so lange, bis in allen Legirungen, wie sie auch zusammengesetzt sein mögen, das Thermometer auf 180° fällt; auf diesem Punkt bleibt dasselbe stehen, bis die letzte kleinste Menge der Legirung erhärtet ist. Erst dann fällt das Thermometer weiter. Eine äusserst constante Legirung, die vom Flüssigkeits- bis zum Erstarrungspunkt ihre Temperatur gar nicht ändert, besteht aus 207 Th. Blei und 294 Th. Zinn, d. h. aus 2 Atomen Blei und 5 Atomen Zinn; sie schmilzt und erstarrt genau bei 180° C. In diesen beiden letztgenannten Legirungen, welche sich unter allen aufgeführten durch ihre guten Eigenschaften auszeichnen, sind die atomistischen Verhältnisse unverkennbar, und diese Erscheinung könnte zu der Ansicht verleiten, dass gute Legirungen nur dann hergestellt werden können, wenn bei der Zusammensetzung auf atomistische Verhältnisse Rücksicht genommen wird. Es ist zweifellos, dass Legirungen, die so homogen erkalten wie bei den besprochenen, im starren Zustande bessere Eigenschaften zeigen werden, als solche Legirungen, die nicht homogen erkalten. Für Herstellung guter Buchdruckerlettern und eine Reihe anderer industrieller Produkte ist ein Nähertreten dieser Frage von Interesse und für die Betheiligten von praktischer Bedeutung.

B. Renault[1]) schlägt eine neue Methode der Analyse von Legirungen vor, die, ebenso wie die von C. Luckow[2]) vorgeschlagenen analytischen Methoden auf der Anwendung der Elektricität beruhen. In einer geschlossenen zweipaarigen Volta'schen Säule hat

---

1) B. Renault, Compt. rend. LX p. 489; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 118; Dingl. Journ. CLXXVI p. 371; Chem. Centralbl. 1865 p. 315; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 163.

2) C. Luckow, Dingl. Journ. CLXXVII p. 235 und 296. (Siehe *Galvanotechnik*.)



der Strom in jedem Punkte des Kreises eine gleiche Stärke. Die Menge der Elektricität, welche durch ein sich lösendes Metall entwickelt wird, hängt von der Menge des elektrolysirten negativen Elementes ab, welches sich in der Kette mit dem Metall verbindet. Da 1 Aeq. Metalloid sich mit 1 oder 2 Aeq. Metall verbinden und damit dieselbe Menge von Elektricität geben kann, so muss man, um aus der Menge des gelösten Metalls die Menge der entwickelten Elektricität oder umgekehrt aus letzterer erstere zu berechnen, die chemische Formel der entstandenen chemischen Verbindung kennen. Davon ausgehend, nimmt der Verf. einen massiven amalgamirten und von überschüssigem Quecksilber befreiten Zinkcylinder, setzt ihn in eine mit Salzwasser gefüllte Thonzelle, giesst aussenherum mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnte Salzsäure und in diese einen Hohlcylinder von Platin. Um nun die Analyse einer Legirung von Silber und Kupfer, z. B. einer Münze auszuführen, giesst man in die Thonzelle eines zweiten Bechers Salpetersäure von 40°, mit dem 5fachen Vol. Wasser gemischt; aussenherum wird reine Salpetersäure gegossen, und in diese ein Platinblech gestellt. In die innere Zelle kommt die Legirung, welche mit dem Platinpole des anderen Elementes verbunden wird. Die Menge der Elektricität, welche durch die Auflösung der Legirung entwickelt wird, ist gleich derjenigen, welche in gleicher Zeit durch die Auflösung des Zinks frei wird, und da die Salze, welche im ersten Paare entstehen, salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Kupferoxyd, für 1 Aeq. gelöstes Metall 1 Aeq. Elektricität geben, so hat man folgende Gleichung:

$$y = \frac{p' \, 0{,}030534 - p \, 0{,}00925}{0{,}02221}$$

in welcher p' das Gewicht des Zinks, p das Gewicht der Legirung und die Zahlen 0,030534, 0,00925 und 0,03146 die Elektricitätsmengen bedeuten, welche durch die Auflösung von 0,001 Grm. Zink resp. Silber und Kupfer entwickelt werden; y ist das Gewicht des in der Legirung enthaltenen Kupfers. Wenn man diese Formel auf folgende Versuchsresultate anwendet,

Gewicht des gelösten Zinks.	Gewicht der Legirung.
0,945 Grm.	0,233 Grm.
0,286 „	0,674 „
0,423 „	0,998 „

so findet man den Feingehalt der analysirten Münze = 834 — 833 — 833,6. Aus einem zweiten Versuche

Gewicht des Zinks.	Gewicht der Legirung.
0,339 Grm.	0,900 Grm.
0,278 „	0,741 „
0,222 „	0,590 „

leitet sich der Feingehalt 898 — 900 — 899 ab.

Diese Resultate stimmen zwar weniger scharf untereinander überein, als man es durch andere Methoden möglich macht, allein sie zeigen doch die Brauchbarkeit der neuen Methode, welche den Vorzug besitzt, dass man mit 2 Gewichtsbestimmungen ausreicht; übrigens ist ihre Ausführung eine sehr einfache und in einigen Minuten zu vollenden. Auch finden sich die gelösten Metalle in der Lösung wieder und gestatten selbstverständlich, wenn nöthig, noch jede weitere Behandlung.

Für Messing gilt die Formel:

$$x = \frac{(p - p') \; 0,030534}{0,014804}$$

worin p das Gewicht der gelösten Legirung, p' die des Zinks, 0,030534 und 0,01573 die Elektricitätsmengen bezeichnen, welche durch 0,001 Grm. Zink, resp. 0,001 Grm. Kupfer entwickelt werden.

Hiernach wurde eine Legirung analysirt. Man fand:

Gewicht des gelösten Messings.	Gewicht des gelösten Zinks.
0,403 Grm.	0,280 Grm.

Daraus ergiebt sich 63,5 Proc. Kupfer und 36,5 Proc. Zink. Zur Lösung des Messings in der Thonzelle wurde eine Mischung von schwefelsaurem Ammoniak und Ammoniak verwendet; ausserhalb befand sich Salpetersäure. In diesem Falle entsteht ein Kupferoxydulsalz; daher liefert das Kupfer nur $^1/_2$ Aeq. Elektricität für 1 Aeq. des gelösten Metalls. Aehnlich ist es in folgendem Falle:

Aluminium-Bronze.	Gelöstes Zink.
0,724 Grm.	0,596 Grm.

Die Flüssigkeit, in welcher sich die Bronze löste, bestand aus Salzsäure mit dem vierfachen Vol. Wasser verdünnt und mit salpetersaurem Kali versetzt. Das entstandene Kupferchlorür löst sich in Flocken ab in Folge der Gegenwart des salpetersauren Kalis, so dass die Oberfläche des Metalls immer rein blieb. Es wurde durch diesen Versuch ein Gehalt von 899,2 p. m. Kupfer gefunden.

Nickel.

Wm. Baker[1]) berichtet über die Gegenwart von Nickel im Blei und seine Concentration durch Pattinsoniren. Viele Gewerbszweige erheischen bekanntlich Blei von möglichster Reinheit.

1) Wm. Baker, Chemic. Soc. Journ. (2) 1864 Nov. p. 377; Chemic. News X p. 233; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 156; Journ. f. prakt. Chemie XCIV p. 189; Dingl. Journ. CLXXV p. 36; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 188; Polyt. Centralbl. 1865 p. 619; Chem. Centralbl. 1865 p. 512.



So ist z. B. ein sehr geringer Gehalt an Kupfer des zur Darstellung von Bleiweiss, sowie des zur Darstellung von Mennige für die Fabrikation des (englischen) Krystallglases bestimmten Bleies von entschiedenem Nachtheile für die Qualität der daraus gewonnenen Produkte. Indem der Verf. einer eigenthümlichen Färbung von Glas nachforschte, welche zuweilen so stark hervortrat, dass sie blau genannt und leicht einem Kupfergehalte zugeschrieben werden konnte, suchte er sorgfältig nach Kobalt, fand aber nur Nickel. In sämmtlichen nach dieser Richtung hin untersuchten Sorten von englischem Blei hat er nie eine Spur von Kobalt auffinden können; Spuren von Nickel hingegen fand er häufig, und zwar in verschiedenen Sorten von Derbyshirer und Yorkshirer Blei, sowie in Blei von Snailbeach in Shropshire. Zu jeder Analyse verwendete er 2000 Grains Blei und erhielt für den Nickelgehalt des Muldenbleies, wie es vom Schmelzer abgeliefert wird, folgende Werthe:

Blei aus Derbyshire	Proc.		Unzen.	Penny-gewicht.	Grains.	
1. Sorte enthielt	0,0023	=	—	14	8	Blei per Tonne
2. „ „	0,0031	=	—	19	14	
3. „ „	0,0023	=	—	14	8	
Blei von Snailbach „	0,0007	=	—	5	10	
raff. Schlackenblei „	0,0057	=	1	16	14	

Beim Pattinsoniren dieser nickelhaltigen Bleisorten bemerkte der Verf. im flüssigen Theile, in der silberreicheren Mutterlauge desselben, eine Concentration des Nickels. Die Menge des auskrystallisirten Bleies verhielt sich zu derjenigen der Mutterlauge wie 9 : 1, bei einer Charge von 5 Tonnen.

Verschiedene Proben des flüssigen Theils, der sogenannten Böden (*bottoms*), zeigten folgende Nickelgehalte:

	Proc.		Unzen.	Penny-gewicht.	Grains.	
nach drei Krystallisationen	0,0047	=	1	10	1	per Tonne
„ einer „	0,0043	=	1	7	10	
„ einer „	0,0062	=	2	—	12	
„ zwei „	0,0072	=	2	7	—	

Bei sämmtlichen Analysen wurden von 2000 Grains Probirgut noch wägbare Mengen von Nickel erhalten. 5 Tonnen Blei enthielten 0,0068 Proc. = 2 U. 4 P. 10 Gr. Nickel per Tonne; $4^1/_2$ Tonnen wurden als Krystalle ausgeschöpft und zeigten nach dem Umschmelzen einen Nickelgehalt von nur 0,0047 Proc. = 1 U. 10 P. 1 Gr. per Tonne. Diese Zahlen beweisen, dass viel Nickel in den Böden oder der Mutterlauge zurückbleibt, wie dies auch für das Kupfer gilt, und der Verfasser hat Grund zu der Annahme, dass, sobald der Nickelgehalt eine gewisse Höhe erreicht, eine weitere Ausscheidung dieses Me-

talls sich nicht oder nur in sehr geringem Grade erzielen lässt; eine Erscheinung übrigens, welche auch bezüglich des Kupfers stattfindet. Hinsichtlich des Kupfers wird dieses Verhalten leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, dass dieses Metall sich — wolverstanden bei Abwesenheit von Antimon und Arsen — bei niedriger Temperatur abscheidet und in den Abzügen vom Raffiniren der Werke sich findet, so dass das flüssige Blei nur etwa 20 Unzen per Tonne = 0,06 Proc. davon enthält. Soll das Kupfer aus dem Werkblei durch Pattinsoniren mit Erfolg abgeschieden werden, so darf seine Menge in den zu pattinsonirenden Werken im Anfange des Processes nicht mehr als 10 Unzen per Tonne betragen.

In einer Charge Blei von 5 Tonnen liess sich bei der Analyse die Gegenwart von Nickel nicht nachweisen; nachdem neun Zehntel des Bleies durch die Krystallisation entfernt waren, zeigte der Rückstand (die Mutterlauge), deutliche Spuren dieses Metalls. Bei der Untersuchung verschiedener Sorten von raffinirtem Blei gelang es dem Verf. nur einmal, eine wägbare Nickelmenge zu erhalten; auch Spuren von Nickel fand er nur in wenigen Fällen. Dass das Nickel nicht etwa durch Oxydation entfernt wird, dafür spricht einmal die Thatsache, dass es in der beim Pattinsoniren zurückbleibenden Mutterlauge in grösserer Menge vorhanden ist, dann auch die Erscheinung, dass das raffinirte Schlackenblei, welches doch der kräftig oxydirenden Einwirkung von Natronsalpeter unterworfen wird, noch einen beträchtlichen Nickelgehalt zeigt.

Herter[1]) macht Mittheilungen über die Nickelgewinnung aus Vitriolen[2]). Silberhaltige Kupfersteine mit geringem Nickelgehalte werden geröstet und mit Schwefelsäure behandelt. Aus der Lösung lässt man zuerst Kupfervitriol auskrystallisiren, dann gemischten Vitriol. Zuletzt bleibt ein nickelreicher dunkler Vitriol, welcher in einem Flammofen bei passender Temperatur calcinirt, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt wird. Der grösste Theil des Eisenoxydes bleibt als basisches Salz zurück und kann als Farbe benutzt werden; aus dem in Lösung gegangenen Kupfer- und Nickelvitriol werden durch Soda die Oxyde als Hydrat gefällt und weiter verarbeitet. Der aus den Krätzkupfergranalien im Mansfeld'schen erfolgende Kupfervitriol enthält nur 0,083 Proc. Nickel. Die Reduktion des gemischten Kupfer- und Nickelvitriols empfiehlt sich nicht, weil erst der Werth derselben durch eine chemische Analyse ermittelt werden muss. Die Nickelgewinnung, wie sie im Mansfeld'schen betrieben wird, leidet an

1) Herter, Berggeist 1865 Nr. 30. (Im Auszuge in B. Kerl, Handbuch der metall. Hüttenkunde 1865 IV p. 580.)
2) Jahresbericht 1864 p. 126.



grossen Metallverlusten. Mindestens 50 Proc. des im Schwarzkupfer enthaltenen Nickels gehen beim Frischen der Garkrätzen in die Schlacken und von den übrigen 50 Proc. werden fast 45 Proc. verzettelt, so dass nur 5 Proc. davon in den Kupfergranalien angesammelt werden. Nach C. M. Böttger[1]) ist dieser Verlust jedoch bei Weitem nicht so gross. Es verbleiben gegen 26 Proc. des Gesammtnickelgehaltes im Garkupfer, 6,5 Proc. in den zur Entwicklung kommenden Granalien und 67,5 Proc. gehen in die Schlacken vom Krätzfrischen. Behufs der Gewinnung des Nickels aus den Garkrätzen möchte sich folgender Weg empfehlen: aus den gepochten Krätzen wird der metallisch schwerere Theil abgesiebt, ausgewaschen und der Raffination übergeben; das Feine, Pulverisirbare wird mit Schwefelsäure gemengt, in einem Flammofen calcinirt und mit warmem Wasser ausgelaugt, wobei bei gelungenem Processe alles Eisen zurückbleibt, während Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink in Lösung gehen. Aus der geklärten Lauge wird das Kupfer nach Sinding's Verfahren[2]) mittelst Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelkupfer auf Stein verschmolzen. Die vom Kupfersulfuret getrennte Lauge wird zur Trockne verdampft, entwässert und abgeröstet, wo in der niedersten Temperatur der Nickelvitriol seine Schwefelsäure verliert, während Zinkvitriol zum grössten Theile und Kobaltvitriol ganz unzersetzt bleibt. Durch Auslaugen werden letztere entfernt. Der nur wenig Zinkoxyd enthaltende Rückstand von Nickeloxyd wird zur Entfernung jeder Spur Schwefel mit Soda geglüht, ausgewaschen, getrocknet, gemahlen und zu Würfelnickel verarbeitet. Aus der eingedampften Lauge gewinnt man durch fractionirte Krystallisation Kobaltvitriol, welcher sich in 24 Th. Wasser löst, während Zinkvitriol nur 2,3 Th. kaltes Wasser erfordert. Die vom grössten Theile des Kobalts gereinigte Lauge wird mit Soda gefällt und der aus Kobalt- und Zinkoxydhydrat bestehende Niederschlag nach dem Trocknen durch Glühen in Rinmann's Grün[3]) übergeführt.

An das Vorstehende schliesst sich eine Mittheilung von A. von Groddeck[4]) über die Verarbeitung der Krätzkupfergranalien auf Nickelvitriol im Mansfeld'schen an. Die Granalien werden in Bleipfannen von $5^1/_4$ Kubikf. Inhalt mit Schwefelsäure übergossen, und zwar jedesmal 9 Ctr. Granalien mit verdünnter Schwefelsäure. Nach 2 Stunden wird die Lauge aus einer Pfanne in die darunter liegende abgelassen, wo sie wieder 2 Stunden lang mit

1) C. M. Böttger, Berggeist 1865 Nr. 40.
2) Jahresbericht 1862 p. 124.
3) Jahresbericht 1856 p. 158.
4) A. von Groddeck, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 146.

Granalien in Berührung bleibt. Durch 7 terrassenförmig untereinander stehende Pfannen, die alle mit Granalien gefüllt sind, läuft die oben aufgegebene Schwefelsäure auf diese Weise. Die Pfannen können durch eine besondere Feuerung erwärmt werden. Nach einiger Zeit bildet sich in den Pfannen ein Bodensatz von Bleivitriol (Bleischlämme), der entfernt werden muss. Die Lauge fliesst aus der untersten Pfanne in einen Klärungskasten und wird von hier in eine grosse Pfanne gepumpt, in welcher sie bis zu einer bestimmten Schwere abgedampft und dann in einen grossen Bottich abgelassen wird. Es krystallisirt zuerst reiner Kupfervitriol aus. Die noch einmal eingedampfte Mutterlauge setzt einen gemischten Vitriol ab. Beim Eindampfen der dabei zurückgebliebenen Mutterlauge erhält man zuerst grünen Vitriol etc. Man beschäftigt sich damit, aus den gemischten Vitriolen eine Legirung von Nickel und Kupfer (Argentan) darzustellen. Die Vitriole werden in einem kleinen Röstofen mit zwei übereinanderliegenden Herden abgeröstet, die Oxyde ausgelaugt, um alle Spuren von Vitriolen zu entfernen, und dann in einem Sefström'schen Ofen reducirt. Die Legirung wird in einem kleinen Garherd, nachdem derselbe mit Graphitherd und 2 Formen versehen ist, eingeschmolzen.

Es gelang auf diese Weise nicht, ein fehlerfreies Produkt zu erlangen. Eine im Jahre 1858 aus den ausgelaugten Oxyden dargestellte Legirung enthielt: 43,0 Cu, 53 Ni, 0,37 Co, 2,90 Fe, 0,73 S und Spur Pb. Um den Schwefelgehalt zu entfernen, wurden die Oxyde mit Soda aufgeröstet. Es ergab sich jedoch, dass erst nach 10maligem Aufrösten und Auslaugen der Schwefelgehalt entfernt war, weshalb der Gedanke, diese Methode bei einem grösseren Haufwerk anzuwenden, aufgegeben werden musste. Untersuchungen im Laboratorium machten es wahrscheinlich, dass der Schwefelgehalt durch einen Gipsgehalt der Laugwasser in die Oxyde gekommen sei und es ist desshalb vorgeschlagen, mit destillirtem Wasser zu arbeiten. Auch im Jahre 1861 ist die Darstellung einer schwefelfreien Legirung nur zum Theil gelungen. Man vermuthet aber, dass der Schwefelgehalt erst durch das Einschmelzen des Metalls auf dem Garherde mittelst Koks in dasselbe gelangt sei. Zur Anwendung letzterer sah man sich durch den früheren enorm hohen Holzkohlenverbrauch veranlasst.

Die *Berg- und hüttenm. Zeit.* [1]) beschreibt das Verschmelzen nickelhaltiger Kupferverblasenschlacken zu Altenau (Oberharz) auf Nickelspeise. Die Oberharzer Kupferkiese besitzen einen sehr geringen, selbst durch die Analyse nicht nachweisbaren Nickelgehalt, welcher sich zum grossen Theil im Schwarzkupfer und den beim Verblasen desselben fallenden Schlacken concentrirt, auch

---

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 9.

im Garkupfer sich bei einem gleichzeitigen Antimongehalt als Kupferglimmer ausscheidet. Seit etwa 40 Jahren hat man Schlacken der bezeichneten Art zu einem Haufwerk von 1221 Ctr. angesammelt und dieselben unlängst auf Nickelspeise und Kupferstein geschmolzen. Nach den Analysen von Hahn[1]) halten solche Schlacken von der Krätzkupferarbeit bis 28 Proc. Nickeloxydul, bis 60 Proc. Bleioxyd und bis 11 Proc. Kupferoxydul. Die Schlacken wurden zunächst durchgeharkt, die gröberen Stücke in gut- und unvollkommen geflossene getheilt, das Klein verwaschen, dabei Verwaschenes, Schlieg und metallische Rückstände sortirt, jedes Haufwerk verwogen und daraus gleichmässig zusammengesetzte Posten formirt, welche für eine 12stündige Schmelzerschicht bestanden aus: 6 Ctr. leichtgeflossener Schlacke, 3 Ctr. unvollkommen geschmolzener Schlacke, 7 1/2 Ctr. Verwaschenem, 2 Ctr. Schlieg und 2 1/2 Ctr. metallischen Rückständen, zusammen 21 Ctr. Das Verschmelzen solcher Posten geschah nach einem schon früher in Sachsen ausgeführten Verfahren mittelst Schwefel- und Arsenkieses, um den Kupfergehalt der Verblasenschlacke in Kupferstein und das Nickel in einer Rohspeise auszuscheiden.

Zur Ermittelung der erforderlichen Menge Zuschlagskieses beschickte man die Schlacken zunächst mit 10 Proc. (Andreasberger und Freiberger Arsenkies und 10 Proc. Schwefelkies, stieg dann mit letzterem, ohne ersteren zu verändern, bis 40 Proc., dann steigerte man bei gleichbleibendem Schwefelkiesgehalt den Zuschlag von Arsenkies und blieb bei einem Verhältniss von etwa 20 Proc. Arsen- und 30 Proc. Schwefelkies stehen, bei welchem die beste Sonderung von Stein und Speise von statten ging. Hatte die Speise ein körniges, eisensauenähnliches Ansehen, keinen muschligen Bruch und röthlichen Ton, so vermehrte man den Arsenkieszuschlag. Von Kupfer-, Krätzstein- und Bleisteinschlacken fügte man so viel hinzu, dass leichter Fluss eintrat und etwa eine Singulosilikatschlacke sich bildete. Bei hitzigerer Schlacke legt es sich stark im Herde ein und bei saigerer findet keine gehörige Sonderung von Stein und Speise statt. Eine beschickte Schicht enthielt durchschnittlich 21 Ctr. Verblasenschlacke, 2 1/2 Ctr. Freiberger und 1 1/2 Ctr. Andreasberger Arsenkies, 6,7 Ctr. Schwefelkies, 10 Ctr. Krätzkupfersteinschlacke und 15 Ctr. Bleisteinschlacke und erforderte 0,62 Maass (à 10 Kubikf.) Kohlen und 9 3/4 Ctr. Kokes. Das Schmelzen geschah im Glättfrischofen mit dunkler Gicht, 10—12 Zoll langer Nase und 5—6 Lin. Pressung des Windes. Es erfolgten durchschnittlich von 100 Ctr. Schlacken — beschickt mit 21,54 Ctr. Arsenkies, 32,22 Ctr. Schwefelkies, 51,59 Ctr. Krätzkupferstein-

---

1) Vergl. Hahn's Analysen. Jahresbericht 1861 p. 112.

schlacken und 71,12 Ctr. Bleisteinschlacken — bei einem Aufwand von 3,07 Maass Kohlen und 55,3 Ctr. Kokes:

1) 7,61 Ctr. *Werkblei* mit 4,5 Quint Silber.

2) 24,48 Ctr. *Rohspeise* mit 1 Quint. Silber, 46 Pfd. Nickel und Kobalt und 12 Pfd. Blei, nach Streng von folgender Zusammensetzung:

Nickel	26,77
Kupfer	19,85
Eisen	15,82
Blei	12,14
Arsen	12,15
Antimon	10,01
Schwefel	4,57

3) 51,51 Ctr. *Kupferstein* mit 1 Qut. Silber und 38 Pfd. Kupfer bei folgender Zusammensetzung nach Streng:

Nickel	6,1
Kupfer	37,24
Eisen	20,84
Blei	16,10
Arsen	Spr.
Antimon	0,47
Schwefel	19,25

4) Schlacken mit Spuren von Silber und 3 Pfund Metall.

Die Rohspeise wird behufs der Raffination drei Mal geröstet, — um etwas Eisen zu oxydiren, hauptsächlich aber, um Blei ausschwitzen zu machen, welches in die Röstsohle ging, — dann beschickt mit 5 Proc. Arsenkies, $12^1/_2$ Proc. Schwerspath, 50 Proc. Krätzkupfersteinschlacke, 50 Proc. Bleisteinschlacke und etwa 22 Proc. eigener unreiner Schlacke und bei einer etwas frischeren, neben Singulosilikat auch Subsilikat enthaltenden Schlacke verschmolzen. Der Schwerspath wird von Arseneisen reducirt, das Schwefelbarium scheidet aus Arsenkupfer Schwefelkupfer ab und das oxydirte Eisen wird nebst Baryterde von den zugesetzten Schlacken aufgelöst. Der geringe Arsenkieszuschlag geschah, um das beim Rösten etwa weggegangene Arsen zu ersetzen und das Nickel möglichst an Arsen zu binden. Eine beschickte Schicht für 12 Stunden enthält 20 Ctr. zu 1 Zoll grossen Stücken gepochter Rohspeise, 1 Ctr. Arsenkies, $2^1/_2$ Ctr. Schwerspath, 10 Ctr. Krätzkupfersteinschlacke, 10 Ctr. Bleisteinschlacke und $5^1/_2$ Ctr. eigene unreine Schlacke; Brennmaterialverbrauch: $^1/_3$ Maass Holzkohlen und $7^3/_5$ Ctr. Kokes.

Von 100 Ctr. Rohspeise erfolgten bei einem Aufwand von $1^2/_3$ Maass Holzkohlen und 38 Ctr. Kokes:

1) 3 Ctr. *Werkblei* mit 4,5 Qut. Silber.

2) 57 Ctr. *raffinirte Speise* mit 2 Qut. Silber, 36 Pfd. Kobalt

und Nickel; verkäuflich; nach Streng von folgender Zusammensetzung:

Nickel	35,13
Kobalt	1,07
Kupfer	17,18
Blei	6,59
Eisen	8,41
Arsen	18,65
Antimon	10,82
Schwefel	2,16

3) 40 Ctr. *Kupferstein* mit 2 Qut. Silber und 40 Pfd. Kupfer, nach Streng von folgender Zusammensetzung:

Nickel, Kobalt	4,37
Kupfer	37,45
Blei	22,81
Eisen	12,68
Arsen	Spr.
Antimon	Spr.
Schwefel	24,48

4) *Schlacke* mit Spur Silber und $2^1/_2$ Pfd. Metall.

Von dem ganzen Schlackenquantum von 1221 Ctr. erfolgten 93 Ctr. Werkblei, 299 Ctr. Rohspeise, 629 Ctr. Kupferstein mit 37 Maass Holzkohle und 672 Ctr. Kokes in 4 Zumachen und 66 zwölfstündigen Schichten; die 299 Ctr. Rohspeise gaben 9 Ctr. Werkblei, 171 Ctr. käufliche raffinirte Speise und 109 Ctr. Kupferstein mit 5 Maass Kohlen und 114 Ctr. Kokes.

Schnabel[1]) beschreibt die Gewinnung von Kupfernickel aus den nassauischen Nickelerzen mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes auf der Isabellenhütte bei Dillenburg[2]). Aus der Abhandlung ist hervorzuheben, dass die jetzige Methode der Verarbeitung der Erze und die daraus fallenden Produkte wesentlich von der früheren abweicht; indessen ist das alte Verfahren in seinen *ersten* Operationen unverändert geblieben. Die Erze werden nämlich nach dem Rösten auf einen Rohstein verschmolzen, der in einen Concentrationsstein übergeführt wird. Letzterer wurde nach den in den Jahren 1848—1857 befolgten Verfahren in feines Pulver verwandelt, einer 6stündigen Flammenröstung unterworfen, das entstandene Oxyd mit Schwefelsäure von 60° B. zu einem Brei angerührt und die gebildeten Vitriole in einem Flammenofen abgetrocknet. Die abgetrocknete Masse wurde in Wasser gelöst und durch fractionirtes Kochen mit

1) Schnabel, Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1865 p. 107—138.

2) Jahresbericht 1855 p. 21; 1860 p. 139.

kohlensaurem Kalk aus der Lösung zuerst Eisenoxyd, dann Kupferoxyd zuletzt Nickeloxydul (neben Gyps) ausgefällt. Nach der Entfernung des Gypses fand die Reduktion des Nickeloxyduls zu Würfelnickel statt. In den Jahren 1857—1860 fand, gleichfalls auf *nassem* Wege die Darstellung des Nickels und des Kupfernickels nach dem von Fr. Heusler[1]) angegebenen Verfahren statt. Seit 1860 befolgt man den *trocknen* Weg, welcher in 4 Abtheilungen zerfällt:

a) *Roharbeit.* — Rösten der Erze und Verschmelzen des Röstgutes auf Rohstein, welcher in vier Proben nach Fresenius folgende Zusammensetzung hat:

	Ni	Cu	Fe	S
I.	19,44	22,30	35,20	22,02
II.	14,30	14,92	44,90	26,04
III.	18,11	13,39	42,46	26,04
IV.	13,03	16,55	42,80	27,82

b) *Concentrationsarbeit.* — Rösten des Rohsteins und Verschmelzen des Röstproduktes auf Concentrationsstein, welcher nach Fresenius besteht aus:

	I.	II.	III.
Kupfer	34,49	35,68	49,66
Nickel	28,69	32,93	30,19
Eisen	15,88	13,03	9,24
Schwefel	21,15	18,17	10,91

c) *Verblasarbeit.* — Entfernen des Eisens aus dem Concentrationssteine durch ein oxydirendes Schmelzen im Gasherde. Das Produkt ist eisenfreier oder Nickelkupferstein in 100 Theilen aus:

Kupfer	42,81	44,70	40,72
Nickel	40,97	39,68	42,38
Schwefel	15,19	13,55	13,95

ausserdem kleinen Mengen von Arsen, Kobalt, Eisen bestehend. Der Stein wird an die Aurorahütte (in Oberhessen) abgegeben und dort auf Kupfernickel verarbeitet.

d) *Röst- und Reduktionsarbeit.* — Durch eine sorgfältige Flammenofenröstung wird der Schwefel des Nickelkupfersteines entfernt und zugleich Nickel und Eisen oxydirt, die gebildeten Oxyde werden darauf in einem Schachtofen zu einer Legirung reducirt, deren Zusammensetzung verschieden ist; zwei Analysen von Fresenius ergaben:

	I.	II.
Kupfer	59,5	45,06
Nickel	39,95	53,44
Eisen	0,64	—

1) Jahresbericht 1860 p. 139—148.

Der Metallverlust beläuft sich auf 1,35 Proc. Nickel und 8,22 Proc. Eisen. Das Produktionsquantum betrug:

	Nickelkupferstein.	*Legirung.*
1861	53,311 Pfd.	24,955 Pfd.
1862	47,163 „	33,834 „
1863	52,224 „	38,914 „

Vigouroux[1]) (in Nimes) empfiehlt eine Nickellegirung als weisses nicht oxydirbares Metall für Fasshähne. Die Hähne werden auf dreimal gegossen, wobei jedesmal die Zusammensetzung der Legirung abgeändert wird. Der Körper des Hahns besteht aus der Legirung α, der Schlüssel ist aus zwei Theilen zusammengesetzt, nämlich aus dem konischen Kern β und der Hülle des Kernes γ. Nachdem die drei Güsse ausgeführt sind, kommen sie auf die Drehbank. Die so erhaltenen Hähne sind in hygienischer Hinsicht sehr zu empfehlen:

	α.	β.	γ.
Zinn	78,5	80,7	71,5
Antimon	19,5	17,5	21,5
Nickel	2,0	1,8	7,0
	100,0	100,0	100,0

Münzwesen.

Einem wiederholt von verschiedenen Seiten geäusserten Wunsche Rechnung tragend, wird die Redaktion des Jahresberichtes auch der *Technologie des Münzwesens* von nun an einen Abschnitt widmen und im vorliegenden Jahrgange über die beabsichtigte Veränderung in dem Feingehalte der Silbermünzen in den Staaten des Frankensystemes berichten. Man will durch diese Veränderung eine gleichmässige Legirung der kleinen Silbermünzen (2 Frcs., 1 Frc., 50 Centimesstücke, 25 Cent.) herbeiführen und dadurch die Uebelstände beseitigen, welche aus der in Frankreich und anderen Ländern geltenden doppelten Währung entspringen[2]). Während die meisten Staaten sich zur Einführung der reinen Goldwährung bereit erklärt haben, hält Frankreich an der doppelten Währung fest, ohne jedoch dem effectiven Preisverhältniss der beiden Edelmetalle Rechnung zu tragen. Wie formell man diese Angelegenheit in Paris bei der 1865 stattgefundenen Conferenz behandelt, ist daraus abzunehmen dass man der Ansicht zu sein scheint die aus der doppelten Währung herrührenden Uebelstände einfach durch eine stärkere Legirung der kleinen

---

1) Vigouroux, Génie industriel 1865 Oct. p. 230; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 242.

2) Vergl. Allgemeine Zeit. 1865, 28. December.

Silbermünzen und ein anderes Preisverhältniss zwischen diesen und den Goldmünzen beseitigen zu können. Die vorgeschlagene Mischung von 0,835 Silber und 0,165 Kupfer stellt zwischen derartigen Silbermünzen (1 Fr. = 5 Grammen schwer) und den französischen Goldfranken ziemlich dasselbe Preisverhältniss her welches dem englischen Münzsystem zu Grunde liegt. Daraus aber den Schluss zu ziehen: dieses Preisverhältniss werde bei der doppelten Währung dieselben Wirkungen äussern, welche bei der reinen Goldwährung stattgefunden haben, ist ein Irrthum, der zum Nachtheil des französischen Systems bald genug zu Tage treten wird. Diese geringhaltigeren Silbermünzen haben nicht, wie bei der Goldwährung, den Charakter der Scheidemünze, sondern sind bei allen Zahlungen als vollgültig zu verwerthen. Niemand wird dann aber in silbernen Fünffrankenstücken, welche unverändert (= 0,900) bleiben sollen, Zahlung leisten wollen, wenn die schlechteren Ein- und Zweifrankenstücke (= 0,835) zu demselben Fuss angenommen werden; oder in Ziffern: wer 2000 Fr. in Silber zu zahlen hat, wird nicht in Fünffrankenthalern zahlen, wo er 9000 Grammen Silber hingeben muss, wenn Ein- und Zweifrankenstücke, in welchen er nur 8350 Grammen Silber liefert, ebenfalls als voll angenommen werden. Der Gewinn beträgt 7,22 Proc. Da die relativ werthvolleren Fünffrankenthaler nicht höher verwerthet werden können als die schlechteren kleinen Stücke, so werden erstere nach dem ausländischen Markt abfliessen, und zwar ziemlich rasch, da der Gewinn nicht unerheblich ist. Die Verschlechterung der kleinen Silbermünzen wird aber auch auf die Goldmünzen einen Druck ausüben, wenn von den ersteren irgend erhebliche Summen ausgegeben werden. Das Preisverhältniss zwischen den beiden ist 1 : 14,32, so dass Zahlungen in Gold — weil bei der doppelten Währung ebenso gut in Silber, also auch in den kleinen schlechteren Stücken, gezahlt werden kann — einen erheblichen Schaden für den Zahlenden involviren. Denn auf dem ausländischen Markt kann das Gold zu dem Preise von etwa 1:15,3 angebracht werden, in Frankreich aber nur zu 1 : 14,32 — eine Differenz welche für 1 Kilogr. Gold beinahe 1 Kilogr. Silber beträgt, um welches Gold im Ausland höher steht. Ein Abfluss der Goldmünzen wird dann unvermeidlich sein. Wird aber eine Summe bestimmt bis zu welcher Zahlungen nur in den schlechteren Silbermünzen geleistet werden können, so ist damit die reine Goldwährung eingeführt.

Das entscheidende Moment, bei der doppelten Währung noch vielmehr als bei der Goldwährung, ist das Preisverhältniss zwischen den beiden Metallen. Seit die Vereinigten Staaten durch das Münzgesetz vom 1. Juni 1853 die Goldwährung eingeführt und den Silberdollar, bei gleichem Feingehalt von $412^1/_2$ *troy-grain* auf 384 *troy-grain*

herabgesetzt haben, ist das Preisverhältniss hier 1 : 14,884. In England ist es 14,28; in Spanien nach dem Gesetz vom 3. Feb. 1854 wie 1 : 15,479; in Frankreich bisher gesetzlich 1 : 15,5. Das ergiebt ein Durchschnittsverhältniss von 1 : 15,03. Zieht man das Verhältniss, wie es nach dem Gesetz vom 18. Januar 1837 in den Vereinigten Staaten bestand, 1 : 15,988, sowie das in Portugal bestehende 1 : 14,09 mit in Rechnung (wonach sich als äusserste Grenzen ziemlich 1 : 14 und 1 : 16 ergeben), so erhält man als Durchschnittsverhältniss ebenfalls 1 : 15,03. „Wir glauben daher das Preisverhältniss 1 : 15, welches von jenem nur ganz unbedeutend abweicht, als das gesetzliche Durchschnittsverhältniss oder als das normale Preisverhältniss bezeichnen zu dürfen, und nur wenn dieses oder ein ihm nahekommendes der doppelten Währung zu Grunde gelegt wird, kann sie vielleicht Hoffnung auf Bestand haben. Wir sagen vielleicht; den erheblich starken Schwankungen wird sie nie Stand halten können. Das genannte Preisverhältniss würde im französischen System hergestellt werden wenn der Franc bei 5 Gramm Gewicht 0,875 Feingehalt enthielte. Doch genügt es nicht nur die kleineren Stücke von dieser Legirung zu prägen, sondern auch die Fünffrankenthaler müssten nach diesem Fuss umgeprägt werden. Alles diess würde indess nur ein Palliativ von sehr zweifelhaftem Werthe sein; nur die Annahme einer reinen Währung — in diesem Fall also wohl Goldwährung — würde die Uebelstände beseitigen können, welche die doppelte Währung unvermeidlich im Gefolge hat."

Verfasser nimmt hierbei die Gelegenheit wahr, ohne Rücksicht auf irgendeines der bestehenden Münzsysteme, die Frage anzuregen: ob bei den kleineren Silbermünzen nicht eine Legirung vorzuziehen sein möchte die nach andern als den bisher üblichen Normen hergestellt wird. In vielen Staaten wurden die kleinen Münzen nicht nur nach demselben Fuss, sondern auch von gleichem Schrot und Korn wie die grösseren geprägt, während andere sowol eine stärkere Legirung als auch bei den kleinsten Stücken einen leichteren Münzfuss in Anwendung brachten. Man ist hiebei ganz willkührlich verfahren, so dass in den Legirungen die grösste Verschiedenheit herrscht. Die englischen Silbermünzen, wol die feinsten, sind 0,925 fein; die französischen 0,900, die preussischen und sächsischen $^1/_6$-Thaler 0,520; die Silbergroschen enthalten gar nur 0,220 fein[1]. Eine

1) Der Feingehalt einer deutschen Münze (zur Vervollständigung obiger Beispiele) ist folgender:

Preussische und sächsische Thaler von 1857	0,750
Vereinsthaler	0,900
Süddeutsche 2, 1 und $^1/_2$ Gulden	0,900
Süddeutsche 6 und 3 Kreuzerstücke	0,333

Uebereinstimmung hierbei wäre gewiss sehr erwünscht; nur dürften, um dieselbe herbeizuführen, nicht willkürliche Bestimmungen zu Grunde gelegt werden, sondern die Herstellung der Mischung hätte nach natürlichen, aus der Beschaffenheit der Metalle abzuleitenden Verhältnissen zu geschehen, und zwar im Verhältniss ihres specifischen Gewichts. Das specifische Gewicht des Silbers schwankt zwischen 10,474 und 10,542; setzen wir es gleich $10^1/_2$, so ist die Abweichung von dem arithmetischen Mittel (10,508) ganz unerheblich. Das specifische Gewicht des Kupfers ist 8,83. Aus dieser Mischung, $10^1/_2$ Theile Silber und 8,83 Theile Kupfer, oder in Tausendtheilen 0,544 Silber und 0,456 Kupfer — eine Mischung welche sich der zu den preussischen $^1/_6$-Stücken verwendeten nähert — würden alle kleineren Silbermünzen ohne Ausnahme herzustellen sein, ganz abgesehen davon ob bei den kleinsten Stücken ein leichterer Münzfuss Anwendung fände, oder nicht. Es bestätigte sich dann vielleicht des Verf. Vermuthung dass diese aus einer natürlichen Beschaffenheit der Metalle abgeleitete Mischung ganz besonders geeignet sei dem durch den Umlauf der Münzen herbeigeführten Abschleifen oder Verschleiss zu widerstehen. Der Feingehalt dieser Münzen, wenn auch beträchtlich geringer als der des englischen und französischen Systems, ist doch noch etwas höher als der Feingehalt der preussischen $^1/_6$-Thaler. Es dürfte ferner zu berücksichtigen sein dass die Münzprägung überhaupt nicht den Zweck hat dem Grosshandel ein bequemes Material zur Herstellung von Silberbarren zu liefern, wie es bei einem Fein-Gehalt von $^9/_{10}$ der Fall ist, sondern die Münzen sollen wesentlich den kleinen Verkehr vermitteln; auch zahlt der Grosshandel ja meistens in Wechseln. Die aus diesem Gemisch zu prägenden Münzen würden aufwärts die Grenze bis zu 1 Franc oder 1 Schilling englisch, bez. $^1/_3$-Thaler, einschliesslich nicht überschreiten dürfen, anderseits könnten noch Stücke von 10 Centimes, wie einzelne Silbergroschen daraus hergestellt werden [1]).

Bayer. Kreuzer	0,166
Hessische Kreuzer	0,156
Oesterreich. Gulden seit 1857	0,900
„ $^1/_4$ Gulden seit 1857	0,520
„ 10 Neukreuzerstücke	0,500
„ 5 „	0,375
Preuss. und sächsische $^1/_3$ Thalerstücke	0,666
„ „ „ $^1/_6$ „	0,520
Sächsische 2 Neugr.	0,312
„ 1 und $^1/_2$ Neugr.	0,229

1) Mischungen nach dem Verhältnisse des Aequivalentgewichts wären

Man darf wol annehmen dass die doppelte Währung aus dem Bestreben hervorgegangen ist, den beiden Edelmetallen, die vorzugsweise als universale Preismesser anerkannt sind, eine gleiche Bedeutung in Bezug auf den Austausch von Fungibilien gleichzeitig und neben einander zu verleihen, ein Versuch der indess auch praktisch als ein verfehlter sich herausgestellt hat. Die doppelte Währung, die man auch wol, obgleich mit Unrecht, eine gemischte genannt hat, entbehrt zu sehr eines realen festen Mittelpunkts, wenn auch ein ideeller aus den veränderlichen Preisverhältnissen der beiden Metalle hervorgehender vorhanden ist; sie ähnelt darin unserm Erdsystem (Erde und Mond), welches in seinem Kreislauf auch nur einen ideellen Mittelpunkt besitzt, der sich in Bezug auf die beiden Körper unaufhörlich ändert. Eine solche Basis als Ausgangspunkt für die Preismessungen zu nehmen, erscheint als ganz unstatthaft. Ob aber nicht dennoch eine gleichzeitige Verwendung beider Edelmetalle möglich ist, indem man an die Stelle der doppelten Währung eine gemischte Währung setzte — eine solche deren Münzen aus einem Gemisch von Gold und Silber bestehen — ist eine Frage die vor allem von der Münztechnik zu beantworten sein wird. Auch hierbei würde jedes willkürliche Verhältniss zu vermeiden sein, und die Mischung ebenfalls nach dem specifischen Gewicht von Gold und Silber zusammengesetzt werden müssen. Das specifische Gewicht des Goldes schwankt zwischen 19,4 bis 19,65; setzt man dafür $19^1/_2$, welches dem mittlern sich nähert, so würde die Mischung also in 30 Gewichtstheilen $19^1/_2$ Theile Gold und $10^1/_2$ Theile Silber, oder in den kleinsten ganzen Zahlen ausgedrückt, 13 Theile Gold und 7 Theile Silber = 0,650 Gold und 0,350 Silber enthalten [1]). Praktische Bedeutung hätte jedoch diese Idee erst dann, wenn etwa durch künstliche Verschleissproben ermittelt worden wäre dass eine derartige Mischung beträchtlich dauerhafter sei als die bisher zu den Goldmünzen verwendeten. So lange ein Resultat der Versuche nicht endgültig feststeht, wird eine reine Währung, entweder Gold- oder Silberwährung, unter allen Umständen vorzuziehen sein.

---

vielleicht noch vorzuziehen. Obige Legirung entspricht annähernd der Formel $AgCu_3$, welche in 1,000 verlangt

Silber	0,531
Kupfer	0,469

D. Red.

1) Eine Mischung nach gleichen Aequivalenten (Au = 197; Ag = 108) gäbe folgende procentische Zusammensetzung:

Gold	0,646
Silber	0,354

welche mit der vom Verf. proponirten fast völlig übereinstimmt.

D. Red.

Galvanotechnik.

F. Varrentrapp[1]) macht Mittheilungen über galvanische Niederschläge für die Buchdruckerei. Die galvanischen Abformungen von Holzstöcken, welche man gegenwärtig gewöhnlich beim Druck statt der Stöcke selbst benutzt, wurden bekanntlich längere Zeit in Formen von Guttapercha[2]) niedergeschlagen, bei deren Anwendung sich mancherlei Missstände geltend machten. Zum Theil bestanden dieselben darin, dass keine andere als die mechanische Reinigung der Guttapercha anzuwenden war, weil alle Versuche, die Guttapercha durch Lösungsmittel zu reinigen, gescheitert waren. Eine derartige Guttapercha veranlasste fehlerhafte Abdrücke und konnte nur einige Male gebraucht werden, weil sich ihre ganze Consistenz nach sehr kurzem Gebrauch der Art veränderte, dass sie wegen Klebrigkeit in der Wärme und Sprödigkeit in der Kälte unbenutzbar wurde. Um die mechanische Reinigung möglichst weit zu treiben, pflegte man die Guttapercha zu dünnen Blättchen wie feines Papier auszuwalzen und aus den durchsichtigen Streifen mit einer feinen Scheere so weit thunlich jedes Knötchen und jede Unreinigkeit heraus zu schneiden. Dieses Verfahren ist sehr zeitraubend und führt trotz aller Sorgfalt doch nie zur gänzlichen Entfernung aller Knoten. Wenn nun die Guttapercha wieder erweicht, zusammengeknetet, unter der Presse der Holzstock eingedrückt und nach dem Erkalten letzterer abgehoben wird, so heben sich beim Liegen alle diejenigen Stellen, wo sich dicht unter der Oberfläche kleine Knötchen in der Guttapercha befinden. Dies wird namentlich leicht beim Druck bemerklich, wenn grosse glatte Flächen, die gleichmässig schwarz drucken sollen, abgeformt wurden. Sie bilden keine vollkommene Ebene, desshalb nimmt auch das Papier die aufgetragene Schwärze nicht ganz gleichmässig an. Ferner ist nicht zu vermeiden, dass die in Wasser erweichte Guttapercha noch einzelne Wassertheilchen enthält, wenn man sie auch noch so gut knetet und auszieht. Eine Erweichung derselben auf dem Wasserbade, also ohne directe Berührung mit Wasser, kann man zwar vornehmen, aber man vermag dann nicht durch Kneten und Ausziehen eine glatte Oberfläche herzustellen, da die weiche Masse an trockenen Fingern sofort festklebt. Die Oberfläche wird aber bei dem blossen Erwärmen ohne Kneten stets blasig. Die Wassertheilchen in der Guttapercha kommen beim Aufpressen des Holzstockes mit diesem an einzelnen Stellen in

---

1) F. Varrentrapp, Mittheil. des Gewerbevereines für Braunschweig 1864 p. 1; Dingl. Journ. CLXXV p. 122; Polyt. Centralbl. 1865 p. 453.
2) Jahresbericht 1858 p. 81; 1860 p. 132; 1862 p. 145.

Berührung, ziehen sich in diesen hinein, die Poren des Holzes erweitern sich, quellen und ziehen sich auch bei dem vorsichtigsten Trocknen nie wieder ganz gleichmässig zusammen; damit ist aber die vollkommene Ebenheit der Fläche aufgehoben und die Holzstöcke sowol wie die darnach gebildeten Niederschläge haben unebene Oberflächen, nehmen die Farbe nicht mehr ganz gleich an allen Stellen an und übertragen sie ebenso wenig gleichmässig auf das Papier, der Druck wird also ebenfalls scheckig. Ein dritter nicht zu beseitigender Mangel der aus Guttapercha geformten Matrizen besteht darin, dass, um sie von den gebildeten Kupferniederschlägen abzunehmen, einige Gewalt erforderlich ist, wobei es sehr schwer wird, die Verbiegung der niedergeschlagenen Kupferplatten ganz zu vermeiden, zumal wenn diese nur dünn sind. Da nun dünne Niederschläge ebenso haltbar wie dicke sind, wenn sie mit hartem Schriftmetall hintergossen werden, so strebt man nicht nur wegen der Ersparung an Kupfer und an Zeit, sondern auch weil sie sich beim Hintergiessen weniger werfen und verziehen, nach der Herstellung dünner Niederschläge.

Man ist daher in neuerer Zeit wieder auf die Abformung der Holzstöcke in Wachs[1]) zurückgegangen, dessen Anwendung auch schon vor dem allgemeinen Bekanntwerden der Guttapercha in Uebung war, und verfährt dabei auf folgende Weise: In einer kupfernen Schale, welche auf ein Gefäss gesetzt wird, worin man Wasser kochend erhält, schmilzt man gelbes Wachs. Nachdem es auf dem Wasserbade ganz zergangen, setzt man etwas venetianischen Terpentin zu und rührt sorgfältig durch. Die Menge des Terpentins lässt sich wegen der verschiedenen Beschaffenheit des Wachses und des Terpentins nicht ganz genau angeben; etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ des Gewichtes des Wachses pflegt auszureichen, um eine genügend zähe und doch nicht anhaftende Formenmasse zu geben. Man erhält die Masse einige Zeit im geschmolzenen Zustande, wobei sich alle Unreinigkeiten zu Boden senken oder obenauf schwimmen. Letztere entfernt man durch Abstreifen mit einem Kartenblatt; dann giesst man das Wachs langsam von dem Bodensatze ab in bereit stehende kleine Kästchen, welche aus Messingblech mit etwa $^1/_4$ Zoll hohem Rande gefertigt und etwas grösser als die abzuformenden Holzstöcke sind. Hierin lässt man das Wachs langsam erkalten. Dabei erkennt man sehr genau, ob die Oberfläche ganz rein ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so kann man es durch Abziehen mit einer Karte leicht erreichen. Ist das Wachs erstarrt, aber noch lauwarm, so bringt man etwas gut leitenden geschlämmten Gra-

1) Piil empfahl (Jahresbericht 1856 p. 46) als Material zur Formenmasse eine Mischung von Stearinsäure und Schellack zu gleichen Gewichtstheilen.

phit, den man am besten und billigsten aus einer Bleistiftfabrik bezieht, auf die Oberfläche und bürstet ihn mit einem Dachshaarpinsel oder einer Sammetbürste blank. Ehe noch das Wachs ganz kalt geworden, legt man den ebenfalls mit Graphit gebürsteten Holzstock darauf und prägt ihn unter einer starken, nicht schiebenden Presse ein. Wenn das Verhältniss des Terpentins zum Wachs richtig getroffen ist, zeigt der Holzstock keine Neigung zum Festhaften und lässt sich leicht abnehmen. Aber das Wachs darf auch nicht zu hart sein, sonst bilden sich schon beim Erkalten oder auch beim Einpressen der Matrize Sprünge. Doch ist die passende Consistenz leicht zu treffen. Findet man beim Abnehmen des Holzstockes, dass irgend eine Stelle eine tiefere Prägung verlangt hätte, so giebt man nochmals etwas Graphit auf die Matrize und den Holzstock, bürstet beide blank und kann leicht noch ein Mal nachpressen, um eine überall scharfe Matrize zu erhalten. Wiederholt man die Graphitirung nicht vor dem Nachpressen, so haftet der Holzstock leicht an dem Wachs. Man legt einen blanken Messingblechstreifen auf die fertig geprägte Matrize und drückt sein vorderes rechtwinklig umgebogenes Ende in das Wachs. Der Messingblechstreifen sitzt am festesten, wenn man sein vorderes Ende Zförmig biegt und ihn damit schon vor dem Erstarren des Wachses in dasselbe legt. Das Messingblech dient um die Verbindung der Matrize mit dem Zink in dem galvanischen Apparate herzustellen. Dann bestäubt man diese nochmals mit Graphit, bürstet mit einem sehr weichen Pinsel vollkommen blank und entfernt durch Blasen allen Graphitstaub. Die Ränder des Kästchens kann man ebenso wie die Seiten und den Rücken mit Hilfe eines Pinsels mit geschmolzenem Wachs bestreichen, um den Niederschlag von Kupfer an nutzlosen Stellen zu verhindern; von anderen Stellen, welche sich nicht mit Kupfer überziehen sollen, aber doch graphitirt wurden, kratzt man den Graphit leicht ab. Darauf begiesst man die Matrize mit etwas Spiritus, senkt sie sofort in die bereit gehaltene Kupferlösung, setzt das Zink in dem porösen Gefässe in verdünnte Schwefelsäure getaucht ein und verbindet es mit dem Messingstreifen der Matrize. Nach Verlauf einer Stunde wird man die Matrize mit einer dünnen Kupferhaut ganz gleichmässig überzogen finden. In 24 Stunden pflegt dieselbe dick genug geworden zu sein, um abgelöst, hintergossen und zum Druck fertig gemacht zu werden.

Man kann nicht darauf rechnen, eine von Löchern freie Matrize zu erhalten, wenn man dieselbe mit Spiritus zu benetzen versäumt, weil auf keine andere Weise die Luft so sicher entfernt und eine sofortige Benetzung des Graphits durch die Vitriollösung bewirkt wird. Etwa sitzen gebliebener Graphitstaub, der hätte entfernt werden sollen, schwimmt hierbei von selbst weg. Wenn die Matrize den Graphit

schlecht annimmt, so überzieht sie sich nur langsam und oft fehlerhaft mit dem Kupfer. Es ist dies meist dann der Fall, wenn zu wenig Terpentin dem Wachs zugesetzt wurde.

Um den in 24 Stunden gewöhnlich schon genügend stark gewordenen Niederschlag von dem Wachs abzulösen, giesst man kochendes Wasser darauf, bis das Kupfer so heiss geworden, dass das damit in Berührung befindliche Wachs schmilzt. In diesem Zustande lässt sich natürlich das Kupfer von dem geschmolzenen Wachs ohne jede Kraftanwendung abheben; es mag daher noch so dünn sein, es wird nicht verbogen werden. Die etwa vorhandenen überflüssigen Ränder lassen sich mit einer Schere gut abschneiden. Mit Löschpapier oder alten Läppchen wischt man von dem in siedendes Wasser geworfenen Kupferniederschlag das anhängende Wachs ab und entfernt dies vollständig mit in Terpentin oder Benzin getauchten weichen Läppchen oder Bürsten. In den meisten Sorten Löschpapier fehlen selten einzelne Sandkörner, die beim Reiben Risse auf der Kupferfläche verursachen; deshalb sind Putzläppchen oder Bürstchen mehr zu empfehlen.

Der beschnittene und gereinigte Kupferniederschlag wird auf eine ebene, $^1/_8$ Zoll dicke eiserne oder kupferne Platte mit der Vorderseite gelegt, auf der Rückseite mit einer aus Chlorzink, dem man etwas Salmiak zugesetzt hat, bestehenden Flüssigkeit dünn bestrichen und feine Körner von Schnellloth darauf gestreut. Nun erhitzt man die Metallplatte, welche horizontal über einer Gaslampe von einem soliden Dreifuss so lange getragen wird, bis das Loth an einer Stelle zu schmelzen beginnt. Dann entfernt man sofort die untergesetzte Lampe. Die dicke Metallplatte ist genügend erhitzt, um alsbald alles Loth zum Schmelzen zu bringen. Sollte es nicht von selbst an alle Stellen laufen; so ist es leicht, das geschmolzene Loth durch einen spitzen verzinnten Kupferdraht an die noch unverzinnten Stellen zu leiten und dort zum Haften zu bringen. Man muss nicht mehr Loth anwenden, als gerade zur Bedeckung erforderlich ist. Am besten gelingt dies, wenn man die Rückseite der Matrize mit dem Löthwasser, welches so concentrirt als möglich ist, mit Hilfe eines Pinsels dünn bestreicht, dann ein Stück dicken Stanniol von der Grösse der Matrize auflegt und unter Anwendung eines bürstenartig kurz geschnittenen Pinsels aus Schweinsborsten oder mit einem Bäuschchen Löschpapier fest andrückt, in dem Augenblick, wo die Hitze so gross geworden, dass der Stanniol schmilzt, was sich durch Mattwerden der Oberfläche deutlich zu erkennen giebt. Man erhält auf diese Weise leicht eine sehr gleichmässige dünne Verzinnung der Rückseite der Matrize. Am besten ist es, wenn man, ohne die Matrize von der heissen Platte zu entfernen, sie sofort mit einem harten Schriftmetall hintergiesst. Die in England üblichen, viel Zinn neben Antimon und Blei enthaltenden Legirungen

sind dazu die geeignetsten, nicht allein, weil sie sehr hart sind, sondern auch weil sie sich leicht mit der Verzinnung verbinden, während Legirungen, nur aus Blei und Antimon bestehend, weniger gut an dem Loth haften und zu Stellen Veranlassung geben, die mit der Unterlage nicht verbunden sind, welche dann während des Druckes sich losgeben und den Niederschlag unbrauchbar werden lassen. Dies findet besonders dann statt, wenn man das Schriftzeug stärker erhitzt, als absolut nöthig ist, um es gut fliessend auszugiessen. Vor dem übermässigen Erbitzen des Schriftzeuges ist in allen Fällen zu warnen, weil dadurch viele Uebelstände erzeugt werden und jedenfalls seine Härte geringer ausfällt, als wenn dieselbe Legirung möglichst kalt gegossen wird. Das Hintergiessen mit sehr hartem Metall macht es freilich unmöglich, die fertig gemachten Niederschläge, falls sie sich etwas geworfen oder verzogen haben sollten, zu richten, durch Aufschlagen mit einem Hammer auf ein Holzklötzchen, welches man auf die Rückseite stellt, während die Vorderseite der Matrize auf der abgehobelten Richtplatte liegt. Es wird dies jedoch auch selten wünschenswerth oder nöthig erscheinen, wenn man das beschriebene Verfahren genau befolgt. Dagegen halten ganz dünne Kupferniederschläge, mit recht hartem Schriftmetall hintergossen, unzählige Abdrücke ohne die geringste Abnutzung aus, während mit weichem Schriftzeug unterlegte und selbst weit dickere bei scharfem Druck doch bald leiden. Grosse Sorgfalt ist darauf zu verwenden, dass die hintergossenen Niederschläge beim Einspannen, um sie auf der Rückseite abzuhobeln oder abzudrehen, nicht durch zu starkes Anziehen der Griffe gebogen werden, wodurch natürlich jedes Mal eine hohle Unterlage erzeugt wird. Beim Abdrehen bleibt dies der Natur der Bewegung nach nie ganz aus, aber auch beim Abhobeln kommt es durch das feste Einspannen viel häufiger vor, als man gewöhnlich glaubt.

Um das Verziehen beim Hinterlöthen und Hintergiessen ganz zu vermeiden, wendet man zuweilen folgende Vorrichtung an, welche bei sehr grossen Stücken Erfolg haben mag, bei kleineren aber unnöthig erscheint. In die dicke Platte, welche beim Löthen und Hintergiessen als Unterlage dient, werden an ihren vier Ecken Löcher gebohrt. Eine zweite gleich grosse Platte ist ähnlich wie ein Tisch mit vier Füssen von etwa 4 Zoll Höhe und $^1/_2$ Zoll Dicke versehen. Diese sind an ihrem unteren Ende etwas verjüngt abgedreht, abgesetzt und mit Löchern versehen, durch welche Keile gesteckt werden können, wenn die Stützen durch die Löcher der ersten Platte geschoben sind. Auf diese Weise sind die Platten leicht in bestimmtem, etwa 3 Zoll betragendem Abstande von einander festzustellen, sobald die Verzinnung auf dem Kupferniederschlag vorgenommen ist. Man hat nun eine Anzahl von oben und unten ziemlich spitz gefeilter Eisendrahtenden von

$^1/_{12}$ Zoll Stärke und gerade so lang wie der lichte Abstand der beiden Platten. Diese stellt man auf solche Punkte des Kupferniederschlags, welche die unterliegende heisse Platte berühren, und spreizt sie gegen die tischartig darüber befindliche Platte. Dann erst hintergiesst man und beobachtet den Moment, wo gerade das Schriftmetall erstarren will. Dann schlägt man rasch gegen die Stifte, so dass sie herausfallen. Wo dadurch etwa Löcher von etwas grösserem Umfang in der Hintergiessung entstehen, füllt man diese in der noch heissen Platte mit Loth aus. Noch ein Vortheil der Anwendung der Wachscomposition der Guttapercha gegenüber verdient wol auch Erwähnung. Er besteht in der Leichtigkeit, mit welcher man kleine Correcturen in der Matrize vornehmen kann, da sie sich mit dem Stichel sehr bequem, ohne zu reissen, schneiden lässt, und zu scharfe Ränder, die etwa stehen bleiben, sich leicht bei einmaligem Ueberfahren glätten; einzelne Buchstaben lassen sich mit Vorsicht darin nachschlagen, wenn man sie graphitirt eindrückt u. s. w. Das Wachs lässt sich, wenn man es nur auf dem Wasserbade schmilzt, sehr lange und oft benutzen. Der feine geschlämmte Graphit, der sich immer mehr darin anhäuft, bringt keinen Nachtheil. Nach längerem Gebrauch kann man es in der Kupferschale auf dem Wasserbade ein Mal recht lange im geschmolzenen Zustande stehen lassen, damit sich alle Unreinigkeiten absetzen, und die reine Wachsmasse dann vorsichtig abgiessen. Sollte die Masse durch häufiges Schmelzen zuletzt zu trocken werden und der Graphit nicht genug haften, so darf man wieder ein Mal eine ganz geringe Menge Terpentin zusetzen. Man braucht die kleinen Blechkästchen nicht jedes Mal von dem Wachse zu entleeren, wenn ein Niederschlag abgenommen und ein neuer Holzstock darin abgeformt werden soll. Man legt in diesem Falle eine ebene Platte auf das Wasserbad und sorgt dafür, dass dieselbe ganz wagrecht liegt, stellt die Messingkästchen mit dem verbliebenen Wachsinhalt darauf, fügt, wenn nöthig, ein Stückchen Wachs zu und bringt das Wasser zum Kochen. Das Wachs schmilzt viel schneller, wenn man die Platte mit einem Deckel bedeckt, der mittels eines Randes von $^1/_2$ Zoll Höhe einen Raum über dem Wachs bildet, worin wenig Abkühlung stattfindet. Der Deckel schützt überdies gegen Auffallen von Staub während des Erkaltens. Lässt man, nachdem das Wachs geschmolzen und das Feuer entfernt ist, auf dem Wasserbade abkühlen, so haben alle Unreinigkeiten viel Zeit sich abzusetzen. Das Abstreichen der Oberfläche, gerade bevor sie erstarrt, mit einem Kartenblatt sichert deren Reinheit. Hinsichtlich der Bereitung des Löthwassers (Chlorzink-Chlorammon) giebt der Verf. eine detaillirte Beschreibung, die hier übergangen sei.

Was die galvanischen Apparate betrifft, so hält der Verf. folgende Einrichtung für Buchdruckereien am bequemsten. Man ver-

fertige z. B. einen Kasten aus zölligem Tannenholz, im Lichten 1 Fuss hoch, eben so breit und 2 $^{1}/_{2}$ Fuss lang, gut gefugt auf den Ecken; setze den Boden nicht unter die Zarge, sondern füge ihn ein und befestige ihn mit 3 Zoll von einander abstehenden, recht trockenen Holzdübeln in die Seitenwände. Statt des Leimes bediene man sich beim Zusammensetzen der einzelnen den Kasten bildenden Breter einer möglichst dicken heissen Schellacklösung in wenig starkem Alkohol, der man etwas dicken Terpentin zugesetzt hat. Den fertigen Kasten erwärmt man so stark als möglich über Feuer oder an einem sehr heissen Ofen und giesst rasch eine geschmolzene Mischung aus gleichen Theilen Wachs, Fichtenharz und Guttapercha, der man etwas Leinöl zugesetzt hat, hinein. Dieselbe ist flüssig genug, dass man sie durch Schwenken gleichmässig vertheilen kann; man muss aber den Kasten bis zum Erstarren der Mischung fortwährend in den Händen behalten und so neigen und wenden, dass eine gleichmässige Bedeckung der Wände erreicht wird. Man schmilzt erst das Wachs unter Zusatz von $^{1}/_{4}$ seines Gewichts Leinöl auf dem Wasserbade, bringt dann das Harz hinein und entfernt durch Abschäumen, Absetzen und Abgiessen, oder indem man das Gemisch durch einen mit Werg belegten, erwärmten Seihelöffel giesst, alle gröberen Unreinigkeiten. Dann setzt man die zerschnittene Guttapercha, welche ebenfalls so weit gereinigt werden muss, wie sie zu Riemen oder Schuhsohlen verwendet wird, hinzu und lässt auf dem Wasserbade möglichst warm werden, bringt dann das Gefäss unmittelbar auf ein gelindes Kohlenfeuer und erhitzt unter fleissigem Rühren so stark, als es ohne Bildung von Blasen angeht, worauf man die ganze Masse in den heissen Holzkasten giesst und durch Schwenken gleichmässig vertheilt; mit einem leichten Spaten kann man dabei etwas nachhelfen und die Masse auch auf dem oberen Rande des Kastens sorgfältig verbreiten. Zeigen sich nach dem Gestehen der Masse noch irgendwo Blasen, so sticht man diese auf und drückt die Stelle mit einem erhitzen eisernen Spaten glatt. Die Aussenseiten des Kastens, sowie den Boden streicht man endlich mit Oelfarbe aus gekochtem Leinöl und Eisenoxyd unter Zusatz von 1 Proc. oxalsaurem oder kohlensaurem Manganoxydul drei bis vier Mal.

Die poröse Zelle stellt man dar, indem man aus Tannenholz, welches man mit heissem Leinöl möglichst gut getränkt hat, ein Kästchen verfertigt von 2 Zoll innerer Weite, 2 Fuss 4 Zoll Länge und 1 Fuss 2 Zoll Höhe. Die eine grosse Seite wird nicht von Holz, sondern von einem lohgaren Kalbleder gebildet, welches man zwei Tage vorher stark mit Glycerin eingerieben und geknetet hat. Die eine lange und schmale Seite des Kästchens muss offen sein, um die Zinkplatten einsenken und die Säure eingiessen zu können. Damit aber das Kästchen Festigkeit und das Leder am oberen Rande einen

Halt bekommt, ist hier eine $1^1/_2$ Zoll breite und $^1/_2$ Zoll dicke Leiste parallel mit dem Leder eingesetzt. Die Stellen des Kastens, auf welche das Leder befestigt werden soll, werden mit der oben beschriebenen Wachs und Guttapercha enthaltenden Mischung bestrichen, das trockene abgewischte Leder stramm gespannt aufgelegt und darauf der ebenfalls mit der wasserdichten Mischung bestrichene Leisten mit Messingstiften aufgenagelt. Dies Kästchen senkt man auf einer Seite des grossen Kastens ein und füllt es mit Schwefelsäure, welche auf 1 Th. concentrirter Säure mit 50 Th. Wasser verdünnt worden und erkaltet ist.

Eine Kupferplatte von 2 Fuss Länge und 1 Fuss 3 Zoll Höhe, deren unterer Rand in einem rechten Winkel etwa $^3/_4$ Zoll breit umgebogen und oben an beiden Ecken mit zwei etwa 8 Zoll langen und $^3/_4$ Zoll breiten Streifen von dünnem Kupferblech versehen ist, wird mit Platten von gegossenem oder gewalztem Zink belegt, in einen passenden Sack von weissem losen Flanell gesteckt und in die Schwefelsäure gesenkt, so dass die dünnen Kupferstreifen an beiden Seiten in die Höhe stehen. Der Flanellsack wird durch eigene kupferne Haken über der Kupferplatte geschlossen, so dass nur die Blechstreifen heraus stehen. Durch die Anwendung der grossen Kupferplatte, welche man so in das Kästchen stellt, dass sie mit ihrem umgebogenen Rande gegen das Leder sich anlegt, mit dem oberen Theil sich gegen die hölzerne Rückwand stützt, ist es möglich, kleinere von der Säure schon theilweise zerfressene Zinkplatten darauf zu legen und auszunutzen. Die Zinkplatten müssen täglich herausgenommen, abgespült und mit einer scharfen Bürste, wenn nöthig, unter Zuhilfenahme von Sand, gescheuert werden. Wenn man dickes gewalztes Zink anwendet und dasselbe stark mit Quecksilber amalgamirt, indem man etwas starke Salzsäure aufgiesst und mit einer steifen Bürste darauf gegossenes Quecksilber einreibt, so braucht man dieselben nur seltener abzuspülen, und die Reinigung ist weit leichter, der Zinkverbrauch viel geringer, man kann stärkere Säure, 1 Th. auf 20 Th. Wasser, anwenden, ohne dass nutzloses Zink verbraucht wird. Die Kosten des Quecksilbers werden dadurch zum Theil ersetzt und die Schnelligkeit und Regelmässigkeit des Processes sehr gefördert. Wendet man gegossenes Zink an, so muss man dafür sorgen, dass das Zink beim Abgiessen nicht überhitzt sei, denn seine galvanische Erregung ist sonst merklich schwächer. Um die Ueberhitzung, welche beim Einschmelzen des Zinks nicht wol zu vermeiden ist, zu beseitigen, taucht man in das geschmolzene Zink so lange Stücke von Zink, als dieselben beim Umrühren noch rasch schmelzen.

Die beiden dünnen Kupferstreifen, an der Kupferplatte befestigt, biegt man an ihren freien Enden, nachdem man sie mit Sandpapier gut

blank gescheuert, etwas in die Höhe und lässt sie auf dem Rande der schmalen Seiten des Kastens aufliegen. Einen Messingdraht von etwa $^3/_8$ Zoll Dicke und 2 Fuss 10 Zoll Länge biegt man von beiden Enden einen Zoll entfernt rechtwinklig um, legt ihn, etwa 3 Zoll von dem Leder des kleinen Kästchens abstehend, parallel mit diesem auf die von dem Kupferblechstreifen gebildeten Leitungen, und mit diesen oben auf die schmalen Seitenwände des Kastens, den man bis einen Zoll von seinem oberen Rande mit klarer Kupfervitriollösung gefüllt hat. Der Draht dient dazu, die in den Messingkästchen befindlichen graphitirten und mit einem oder zwei dünnen Messingblechstreifchen versehenen Matrizen neben einander aufzuhängen. Die Umbiegungen verhindern ein Abrutschen bei unvorsichtiger Berührung; ihn selbst, sowie die Kupfer- und Messingblechstreifen rein metallisch zu erhalten durch Arbeiten mit etwas Smirgelpapier, ist sehr leicht und die metallische Leitung der Elektricität somit stets gesichert. Hinter dem Leitungsdraht längs der freien langen Wand des die Vitriollösung enthaltenden Kastens wird eine Rinne von Kupferblech, welches mit vielen kleinen Löchern versehen ist, eingehängt. Man erhält dieselbe mit Kupfervitriolkrystallen gefüllt und dadurch die Lösung stets gesättigt. Das dazu bestimmte Kupferblech wird gerade so lang wie die lichte Länge des Kastens und 9 Zoll breit geschnitten. Seine beiden Kanten schlägt man um ein Paar starke Messingdrähte, welche so lang sind, dass sie 1 Zoll auf jedem Ende über das Blech hervor stehen, und, auf den Seitenwänden des Kastens aufliegend, die Rinne tragen, so dass diese wenigstens 1 Zoll in die Vitriollösung taucht. Vorher hat man das Blech in seiner Mitte auf 5 Zoll Breite mit etwa $^1/_{16}$ Zoll grossen, 1 Zoll von einander abstehenden Löchern versehen und dann in Uform so gebogen, dass etwa 2 Zoll hohe Ränder an jeder Seite aufrecht stehen, der cylindrische Boden der Rinne aber 3 Zoll breit wird. Es ist zweckmässig, sich einen Kasten von leichtem Holz anfertigen zu lassen, der etwa $1^1/_2$ Fuss im Lichten weit, eben so hoch und 2 Fuss 10 Zoll lang und an den Seiten mit ein Paar Handgriffen versehen ist. Diesen kann man über den ganzen auf einem Tisch stehenden Apparat stülpen und so jedes Einfallen von Staub und zu grosse Verdunstung vermeiden.

In dem beschriebenen Kasten finden ungefähr 37 Pfd. Kupfervitriol in 100 Pfd. Wasser gelöst Platz. Da bei der Siedehitze des Wassers der Kupfervitriol nur sein halbes Gewicht an Wasser bedarf, um sich zu lösen, bei 76° C. auch nur sein gleiches Gewicht, so überschüttet man die 37 Pfd. Vitriol in einem Steintopf nach und nach mit ca. 70 Pfd. kochendem Wasser, giesst die heisse Lösung durch einen über einen zweiten Steintopf gespannten Flanelllappen, um sie von unauflöslichen Unreinigkeiten zu trennen, und fügt dann noch

30 Pfd. kaltes Wasser hinzu, welches den Flanell sogleich auswäscht. Durch sofortiges Umrühren bringt man eine gleichmässige Mischung hervor. Wo man Gelegenheit hat, Blei mit Blei löthen zu lassen, ist es zweckmässig, dünne Holzkästen mit dünnen Bleiplatten (4 Pfd. per Quadratfuss) auslegen zu lassen und statt der Steintöpfe zu benutzen. Da bei 20° C. 1 Thl. Kupfervitriol $2^3/_4$ Th. Wasser zu seiner Lösung bedarf, so erhält man beim Abkühlen eine gesättigte Lösung, aus welcher keine Krystalle ausscheiden.

Den Vitriol muss man stets untersuchen, ob er frei von Eisen, Zink und Mangan ist. Es sind im Handel solche unreine Vitriole häufig. Sie erscheinen bei 10 bis 12 Proc. Kupfergehalt recht schön blau, die Farbe der Krystalle genügt daher nicht als Maassstab für die Güte des Vitriols, der fast 24 Proc. Kupfer enthalten muss, wenn er rein ist. Unreine Vitriole sind nicht allein theuer, weil sie verhältnissmässig zu wenig Kupfer enthalten, sondern sie geben auch schlechte, spröde Niederschläge. Eine frisch bereitete Lösung von reinem Kupfervitriol in Wasser leitet die Elektricität minder gut als eine überschüssige Säure enthaltende Flüssigkeit. Es findet daher aus einer solchen der galvanische Absatz nur langsamer statt als aus einer schon mehrfach gebrauchten. Man giesst daher bei ganz frischem Ansatz auf obige Quantitäten ungefähr 0,5 Kil. engl. Schwefelsäure oder eine entsprechende Menge einer alten Lösung. Nach solchem Zusatze lagert sich das Kupfer geschmeidiger ab als aus einer neutralen Lösung.

B. Kölbl[1]) berichtet über die elektrochemische Bronzirung von Oudry[2]) in Auteuil bei Paris und bemerkt, dass diese Bronzirung die jetzt üblichen an Dauerhaftigkeit weit übertreffen dürfte; Candelaber, welche vor drei Jahren bronzirt worden waren, hatten zwar das Feuer der frisch aufgetragenen Bronze verloren, besassen aber noch immer warmen metallischen Schimmer; an der Bronzirungsfarbe selbst war keine Spur von Verwitterung wahrzunehmen. Wir schliessen hieran einige Mittheilungen, die E. Hornig schon vor längerer Zeit über die von Oudry verwendeten Materialien gemacht hat. Es sind dies 1) eine Flüssigkeit, sogenanntes *Huile électro-métallique* (à 3, 2,3 und 1,95 Fr. per Liter), in der Hauptsache eine Lösung von Damarharz in Benzin; den verschiedenen Nummern scheint ein verschiedener Harzgehalt zu entsprechen. 2) Mennige. 3) Ein rothbraunes Präparat, *Minium brun von Dyk* (0,95 und 0,80 Fr. per Kilogr.), ein dem Blutstein nahe stehender, aber noch Eisenoxydul

---

1) B. Kölbl, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 224; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1010; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 545.

2) Jahresbericht 1857 p. 72.

enthaltender Stoff. 4) *Cuivre galvanisé pulverisé* (40 und 50 Fr. per Kilogr.). Oudry bemerkt, dass dieses Pulver aus galvanisch gefälltem Kupfer dargestellt sei, und leitet daraus die bedeutende Haltbarkeit der Anstriche ab. Hornig glaubt die Beständigkeit vielmehr daraus ableiten zu müssen, dass Oudry die auch an anderen Orten schon gemachten Wahrnehmungen über die grössere Beständigkeit der mit ungefärbten Metallpulvern und ohne Anwendung von Leinöl oder daraus dargestelltem Firniss erhaltenen Bronzeanstriche zur Grundlage seines Verfahrens nahm. 5) Eine Flüssigkeit, *Préparation au noir liquide pour le bronze Florentin*, 2 Fr. per Liter, ist die ammoniakalische Lösung eines Kupferoxydsalzes, mit Russ versetzt. Eine solche Lösung erzeugt auf Zink und Eisen leichte Kupferniederschläge, giebt auf metallischem Kupfer den Anstoss zur Oxydation und verändert demnach die Farben von Kupfer und kupferhaltenden Legirungen. Die Benutzung dieser Reaktion auf eine durch Anstrich erhaltene Kupferbronzirung betrachtet Hornig als den originellsten Theil des Oudry-schen Verfahrens. 6) Eine Flüssigkeit, *Préparation au vert liquide, pour le bronze antique*, 5 Fr. per Liter, eine dunkel gelbliche Flüssigkeit mit grünem Satz (kohlensaurem Kupferoxyd), in welcher der Geruch Holzgeist erkennen lässt. Der grüne Satz wird durch Aufschütteln in der Flüssigkeit vertheilt, mit einem Pinsel aufgetragen, hierauf an jenen Stellen, welche nicht damit bedeckt sein sollen, mit einem Leinenlappen abgewischt. Die zurück bleibende Schicht trocknet schnell. 7) Eine Salbe, *Pâte électro-métallique brune et olive*, 15 Fr. per Kilogr., in der Hauptsache eine Pomade aus weichem Wachs und Terpentinöl, welche mit den Farbstoffen versetzt ist, die zu den Anstrichen verwendet werden. Oudry's Verfahren umfasst nun folgende Operationen: 1) Grundiren mit einem Miniumgrunde, 2) Ueberziehen dieses Anstrichs mit einem Anstrich aus Eisenminium, 3) Auftragen einer Lage von Kupferbronze, die mit elektrometallischem Oele zu einem dünnen Brei angemacht ist, 4) Auftragen einer zweiten Schicht von Kupferbronze, die mit dem Oele zu einem dicken Brei angemacht ist, 5) eine Bronzirung, welche entweder mit grüner Farbe oder mit der erwähnten ammoniakalischen Kupferlösung ausgeführt wird, 6) das Bürsten mit einer Wachspaste und 7) das Auftragen von Bronze. Nach jeder der vier ersten Operationen muss wenigstens 24 Stunden gewartet werden, damit der Anstrich die gehörige Beständigkeit erhält. Die Kosten seines Anstrichs veranschlagt Oudry auf 6 bis 8 Fr. per Quadratmeter für einfache Arbeiten.

Das *Practical Mechanic's Journal* [1]) bringt eine eingehende Schil-

---

1) Practic. Mechanic's Journ. 1864 p. 249; Dingl. Journ. CLXXV p. 479.

derung der **galvanoplastischen Anstalt** von **Elkington**[1]) in Birmingham, welcher wir einige Notizen über das **Versilbern** und **Vergolden** entnehmen. Die zu versilbernden oder zu vergoldenden Gegenstände werden zuerst gereinigt und in Sägespänen getrocknet, dann mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gewaschen, wodurch sich auf dem Gegenstand eine feine Schicht metallischen Quecksilbers ablagert, welche denselben befähigt, das Silber oder Gold fest haftbar zu machen. Eine Anzahl Löffel, Messer, Gabeln etc., die versilbert werden sollen, werden an einen Kupferdraht, der kleine Häkchen trägt, angehängt, und mit demselben in das Silberbad und in Contact mit dem Zinkpol der Batterie gebracht. Sofort schlägt sich darauf Silber in brillanter Weisse nieder, ohne dass in der Flüssigkeit die geringste Bewegung bemerkbar ist, und je nachdem die Gegenstände längere oder kürzere Zeit in der Flüssigkeit verbleiben, wird der Niederschlag von Silber dicker oder dünner sein. Um die Menge des Niederschlages bestimmen zu können, wird ein Löffel oder ein anderer Gegenstand gewogen, bevor er in das Bad gebracht wird, und indem man ihn zeitweise herausnimmt und wieder wiegt, kann man erfahren, wie viel Silber sich auf jedem einzelnen Gegenstand oder auf einer Fläche von 1 Quadratfuss niedergeschlagen hat. Zur Darstellung des *Silberbades* löst man 2 Th. reines Silber in der Wärme in 6 Th. Salpetersäure und dampft zur Trockne ein; den Rückstand löst man in 25 Th. Wasser und fällt mit 2 Th. Cyankalium, in 10 Th. Wasser gelöst; das Cyansilber wird abfiltrirt, ausgewaschen und in 2 Th. Cyankalium, welches in sehr wenig Wasser gelöst ist, aufgelöst. Diese Lösung wird mit so viel Wasser verdünnt, dass sie 100 Th. ausmacht, und ist dann zum Gebrauch fertig. Man muss darauf achten, dass das spec. Gewicht des Silberbades immer dasselbe bleibt. Während sich aus demselben Silber ausscheidet, wird allerdings in demselben Verhältniss am anderen Pol wieder Silber gelöst, und zwar von den Platten, welche zu diesem Zweck im Trog liegen. Dieses erfolgt indessen nicht so regelmässig, und die auf und nieder gehenden Ströme veranlassen auf der Oberfläche der zu versilbernden Gegenstände Streifen. Dieses wird vermieden, indem das Silberbad durch eine mechanische Vorrichtung fortwährend langsam bewegt wird. Der Silberniederschlag ist meistens ohne Lüster; um ihm aber ein sehr schönes Lüster zu geben, setzt man dem Silberbad eine geringe Menge **Schwefelkohlenstoff** zu. Nach vier Stunden ist gewöhnlich die Versilberung beendet, obgleich die Dicke des Silberniederschlages sehr verschieden gegeben wird, je nach dem Zweck, den der Gegenstand erfüllen soll. Für gewöhnliche Artikel rechnet man

1) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 163.

$1^1/_2$ bis 3 Unzen Silber auf 1 Quadratfuss Fläche. Wird kein Schwefelkohlenstoff angewendet, so müssen die Gegenstände noch polirt werden, alle aber erhalten den letzten Glanz durch Poliren mit den Händen junger Mädchen, denn die Feinheit und Weichheit ihrer Haut giebt eine Politur, welche man durch kein anderes Mittel erreichen kann.

C. Luckow[1]) hat eine (sehr beachtenswerthe) Abhandlung veröffentlicht über die Elektro-Metall-Analyse[2]), d. h. über die Anwendung des galvanischen Stromes zu analytischen Zwecken, namentlich zur Fällung und Bestimmung des Kupfers als Metall und seine Trennung vom Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan. Der erforderliche Strom ist durch zwei Meidinger'sche Elemente erzeugt. Wir verweisen hinsichtlich der Details der Arbeit auf die Zeitschrift für analytische Chemie.

Kadmium.

R. Wagner analysirte zwei Sorten käuflichen Kadmiums, die eine Sorte (a) stammte aus der technologischen Sammlung der k. Universität Würzburg, die andere (b) war schlesisches Kadmium.

100 Theile enthielten:

	(a)	(b)
Kadmium	86,24	94,86
Zink	11,65	4,69
Zinn	2,04	—
Eisen	0,03	0,23
Thallium	Spuren	—

Das spec. Gewicht von (a) war bei 16,5° C. 8,255, das von (b) 8,528, der Schmelzpunkt von (a) war bei 240°, der von (b) bei 368°. Es wurde aus schlesischem Kadmium chemisch reines Metall dargestellt und das spec. Gewicht und der Schmelzpunkt bestimmt. Für das erstere fanden sich für Kadmium

in Stabform gegossen	8,622
als Blech	8,687
als Folie	8,694

Der Schmelzpunkt wurde bei zwei Versuchen gefunden bei 353° und 357°, im Mittel 355°. Die Härte des Kadmiums liegt zwischen der des Goldes und des Zinnes (nach Calvert und Johnson ist die Härte des Kadmiums = 6,95, wenn die von Blei = 1, von Zinn = 1,73, von Gold = 10,7 ist). Das Kadmium lässt sich mit grosser Leichtigkeit zu Blech und zu Folie walzen, die an Zusammenhang die Zinnfolie bei weitem übertrifft, übrigens einen dumpfen Klang, ähnlich

1) C. Luckow, Dingl. Journ. CLXXVII p. 235 und 296.
2) Vergl. Renault's Abhandlung, dieser Jahresber. p. 167.

der Bleifolie, hat. Auch zu den dünnsten Blättchen lässt sich das Kadmium schlagen. Es lässt sich auch zu Draht ausziehen; seine Ziehbarkeit ist etwa der des Zinkes gleichzustellen.

K. von Hauer[1]) hat die leichtflüssigen Kadmiumlegirungen von Wood[2]) und Lipowitz[3]) näher untersucht. Die erwähnten Metallgemische liegen einem einfachen Aequivalentverhältnisse zwar nahe, stimmen aber doch nicht absolut damit zusammen. Der Verf. hat nun solche Legirungen wirklich nach bestimmten Aequivalentverhältnissen eingeschmolzen und die Schmelzpunkte, sowie die specifischen Gewichte derselben bestimmt; den Berechnungen wurden dabei folgende Zahlen für die specifischen Gewichte und die Aequivalente zu Grunde gelegt: Kadmium 8,572 und 56; Zinn 7,265 und 58; Blei 11,350 und 103,7; Wismuth 9,708 und 210.

Aequ.-Verhältn.	Spec. Gewicht Gefunden.	Berechn.	Differenz.	Schmelzp.
$Cd\,Sn\,Pb\,Bi$	9,765	9,624	+ 0,141	68,5°
$Cd\,Sn_2Pb_2Bi_2$	9,784	9,698	+ 0,086	68,5°
$Cd_3Sn_4Pb_4Bi_4$	9,725	9,666	+ 0,059	67,5°
$Cd_4Sn_5Pb_5Bi_5$	9,685	9,652	+ 0,033	65,5°

Es findet somit eine Contraction der Metalle statt, aber mit der geringsten Contraction ist der niedrigste Schmelzpunkt verbunden. Den Schmelzpunkt einer Legirung von 3 Gew.-Th. Cd, 4 Sn, 8 Pb und 15 Bi, welche nach der Angabe von Lipowitz bei 60° schmelzen soll, fand der Verf. viel höher liegend. Sie wird erst bei 70° vollständig flüssig. Der Schmelzpunkt von 2 Gew.-Th. Cd, 3 Sn, 11 Pb und 16 Bi ergab sich noch höher, nämlich 76,5°.

Wenn der Legirung von Rose 8—10 Proc. Kadmium hinzugefügt werden, so sinkt ihre Schmelztemperatur auf 75° herab. Wird in derselben Legirung Blei durch Kadmium ersetzt, so ändert sich ihr Schmelzpunkt nur ganz unbedeutend. Verf. fand für die nachstehend angegebenen Mengenverhältnisse die gleiche Schmelztemperatur:

1 Gew.-Th. Cd, 2 Sn, 3 Bi
2 „ Cd, 3 Sn, 5 Bi } bei 95° vollständig flüssig.
1 „ Cd, 1 Sn, 2 Bi

Eine Legirung, bestehend aus 50 Th. Schnellloth (Pb, Sn_3) und 50 Th. Wismuth wird zwischen 92 und 93° vollständig flüssig. Eine Legirung

1) K. von Hauer, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 453; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 191; Dingl. Journ. CLXXVII p. 154; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1165; Chem. Centralbl. 1865 p. 743; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 212; Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1865 p. 367.

2) Jahresbericht 1860 p. 131 und 153.

3) Jahresbericht 1862 p. 189.

aus 1 Gew.-Th. Cd, 6 Pb, 7 Bi soll, wie Wood angab, bei 82° schmelzen. Verf. fand den Schmelzpunkt eines solchen Metallgemisches höher wie Nr. 1 in der folgenden Tabelle zeigt. Nr. 2 und 3 sind Legirungen von ähnlicher Zusammensetzung, welche aber genau nach Aequivalentverhältnissen dargestellt sind:

	Mischungsverhältniss.	Spec. Gewicht Gefunden.	Berechn.	Differenz.	Schmelzp.
1)	1 Th. Cd, 6 Pb, 7 Bi	10,529	10,330	+ 0,199	88°
2)	Cd, Bi_2, Pb_3	10,563	10,275	+ 0,288	89,5°
3)	Cd_2, Bi_4, Pb_7	10,732	10,341	+ 0,391	95°

Legirungen, bestehend aus Schnellloth und mehr oder weniger Kadmium, zeichnen sich nebst der leichten Schmelzbarkeit durch besondere Zähigkeit aus und lassen sich ganz vorzüglich hämmern und walzen.

Zink.

Ad. Carnot[1]) beschreibt die in Freiberg übliche Benützung der Zinkblende. Versuche, auf gewöhnliche Weise aus der schwarzen Blende Zink zu gewinnen, sind gescheitert; die Blende röstete schwer, ihr Eisengehalt zerstörte die Destillirgefässe, das Zink fiel bleihaltig aus und war zu theuer. Man hofft auf einem andern Wege zum Ziele zu gelangen: die todtgeröstete Blende mit 30—35 Proc. Zink soll mit verdünnter Salzsäure behandelt, das aufgelöste Zink — 50—60 Proc., während im Rückstande Blei und das meiste Eisen bleibt — durch Kalk gefällt und dann wie gewöhnlich destillirt werden. Versuche im Kleinen sind günstig ausgefallen[2]). Eine Anlage im Grossen würde die Fabrikation von Soda auf Muldner Hütte nach sich ziehen können.

R. Wagner[3]) macht auf die Verwendbarkeit des Bauxits[4]) bei der Verhüttung von Zinkblende aufmerksam. Es ist bekanntlich nicht gelungen, aus der Zinkblende metallurgisch alles Zink zu gewinnen. Der Grund davon ist in der unüberwindlichen Schwierig-

1) Ad. Carnot, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 422.

2) Im Grossen halte ich diese Methode für unausführbar. Das Zink ist ein zu wohlfeiles Metall und die Salzsäure viel zu theuer und ihre Anwendung viel zu umständlich, um den nassen Weg zur Zinkgewinnung einschlagen zu können. Wahrscheinlich aber wird sich das bei der Carnallitverarbeitung abfallende Chlormagnesium zum Aufschliessen der Zinkblende verwenden lassen. W.

3) R. Wagner, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 78; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 125; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 264; Monit. scientif. 1865 p. 343.

4) Jahresbericht 1864 p. 21, 22, 168, 173, 272.

keit zu suchen, die Blende so zu rösten, dass nur Zinkoxyd sich bildet, nicht aber auch schwefelsaures Salz in dem Röstgut bleibt, das bei der Reduktion in Schwefelzink übergeführt wird. Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher schwefelsaures Zinkoxyd durch Glühen mit Thonerdehydrat zersetzt wird, bei dem Umstand ferner, dass die Thonerde mit dem zurückbleibenden Zinkoxyd eine lockere Masse bildet, welche der atmosphärischen Luft hinlänglichen Zutritt gestattet, um die letzten Antheile von Zinkblende zu oxydiren, möchte ein Zusatz von Bauxit zu der zu röstenden Zinkblende sehr am Platze sein. Sollte selbst bei der zu hoch gesteigerten Hitze eine chemische Verbindung der Thonerde (und des Eisenoxydes) mit dem Zinkoxyd (eine Art von Gahnit- und Franklinitbildung) vor sich gehen, was kaum zu erwarten ist, da nach Versuchen von R. Smith[1]) eine innige Mischung von Thonerde mit Zinkoxyd erst im Feuer des Deville'schen Ofens (wobei der Thontiegel stark erweichte) zu einer dichten steinigen Masse zusammensinterte, so würde die Reduktionsfähigkeit der Zinkverbindung darunter nicht leiden, da durch überschüssige Thonerde fein zertheiltes Zinkoxyd-Aluminat, wie Versuche im Kleinen gezeigt haben, durch Kohle mit der nämlichen Leichtigkeit Zinkdämpfe giebt wie calcinirtes Kieselzinkerz.

F. W. Dähne[2]) liess sich ein Patent auf eine Verbesserung an den schlesischen Zinköfen ertheilen; nach demselben wird an jeder langen Seite auf das Gewölbe der belgisch-schlesischen Zinköfen mit nach abwärts gehender Flamme eine Röhre gelegt, welche in Zwischenräumen nach unten hin mit Ansätzen versehen ist, durch welche heisse Luft durch das Gewölbe hindurch in den Herdraum gelangt. Die beiden Luftzuführungsröhren vereinigen sich an der einen schmalen Seite in eine Röhre, welche mit dem Gebläse in Verbindung steht. Diese Vorrichtung ermöglicht eine vollständigere Verbrennung der im Herdraum befindlichen Gase und gestattet bei Beibehaltung derselben Rostdimensionen eine Verlängerung des Ofens hinter dem Roste und somit eine Vermehrung der Muffelzahl. Zu Swansea hat man derartige Öfen, welche auf jeder Seite des Rostes (zu je 2 in einer Nische) 12, dann in dem verlängerten Raum hinter dem Roste auf jeder Seite noch 14 längere Muffeln haben, so dass sich in einem Ofen 52 Muffeln befinden. Eine gemeinschaftliche Esse liegt an dem dem Rost entgegengesetzten Ende. Zur Regulirung des Luftzutritts durch die erwähnten Ansatzröhren befindet sich in jeder derselben ein Stopfen, dessen Stiel nach oben durch die Hauptröhren hindurch geht und mehr oder weniger gelüftet werden kann.

---

1) Percy, Metallurgie, deutsche Ausgabe, 1862 Bd. I p. 494.
2) F. W. Dähne, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 148.

Das von Gatellier[1]) herrührende Verfahren des Glasirens der Röhren und Muffeln zur Zinkdestillation[2]) hat sich für Muffeln nach *schlesischer Methode* (wie in Oberschlesien angestellte Versuche ergeben haben) nicht bewährt.

H. Vohl[3]) stellte Versuche an über die reducirende Kraft des Zinks bei Gegenwart von Alkali[4]). Bringt man metallisches Zink mit Kali- oder Natronlauge zusammen, so bedeckt sich das Metall bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoffgasbläschen. Hat die Lauge eine Dichte von 1,2—1,3, so entwickelt das Zink beim Erwärmen mit derselben einen Strom von Wasserstoffgas unter Aufbrausen, und die Flüssigkeit enthält Zinkoxyd gelöst. Die Oxydation des Zinks hat auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers stattgefunden, wobei der Wasserstoff sich als Gas entwickelte. Das Kadmium, welches in seinen Eigenschaften dem Zink sonst so nahe steht, zerlegt das Wasser nicht bei Gegenwart freier Alkalien. Dagegen theilt das Zinn mit ihm bekanntlich dieses Verhalten. Wird das Zink zu Reservoirs angewandt, z. B. in Photogenfabriken, zum Aufbewahren der fertigen Oele, so hat man diese Eigenschaft desselben wohl zu beachten. Bekanntlich müssen manche Mineralöle (Petroleum) nach ihrer Fertigstellung noch mit starker Lauge gemischt werden, um den allenfalls noch in dem Oel enthaltenen Kreosotgehalt zu entfernen. Häufig kommt es nun vor, dass die Lauge nicht gänzlich aus dem Oele entfernt wurde und eine kleine Spur noch in demselben suspendirt erhalten ist, wenn man dasselbe in die Reservoirs giebt; hier greift nun das Alkali das Metall an, durchlöchert dasselbe und man hat ein Auslaufen zu gewärtigen. Es ist dieses schon manchmal vorgekommen und man schob das Undichtwerden des Reservoirs der schlechten Qualität des angewandten Metalles zu. Es scheint, dass alle Metalle, deren Oxyde in ätzenden Alkalien löslich sind, diese Eigenschaft besitzen, z. B. das Aluminium[5]).

Wenn man Natron- oder Kalilauge mit Zink erwärmt, bis eine

---

1) Gatellier, Berggeist 1865 Nr. 8; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 196; Dingl. Journ. CLXXVII p. 169.

2) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 154; 1863 p. 181.

3) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXV p. 215; Polyt. Centralbl. 1865 p. 550; Polyt. Notizbl. 1865 p. 111; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 176; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 188.

4) R. L. Maly gründete auf die reducirende Kraft des Zinkes bei Gegenwart von Alkali, die schon längst in der Chemie Anwendung findet, eine Methode der synthetischen Darstellung der Ameisensäure. Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 442.

5) Unseres Wissens wurde das Aluminium bei Gegenwart von Alkali als reducirendes Agens *zuerst* 1861 von E. Kopp (Jahresbericht 1861 p. 543) angewendet. Vergl. auch Jahresbericht 1864 p. 23. D. Red.

kräftige Gasentwickelung eingetreten ist und alsdann mit Natron- oder Kalisalpeter versetzt, so hört sehr bald die Gasentwickelung auf, resp. findet eine Verminderung derselben statt, und nach sehr kurzer Zeit entwickeln sich Massen von Ammoniak. Es ist klar, dass der frei werdende Wasserstoff zuerst durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt wurde und sich dann schliesslich auf den Stickstoff der Säure warf und denselben hydrogenirte, d. h. mit demselben Ammoniak bildete[1]). Auf dieses Verhalten der Salpetersäure in alkalischer Flüssigkeit bei Gegenwart von Zink will der Verf. (eben so wie es Schulze[2]) u. A. vor ihm gethan haben) eine quantitative Bestimmung dieser Säure begründen. Auch werden organische Stoffe (Säuren) in alkalischer Lösung durch Zink reducirt und dadurch interessante Resultate erzielt; so z. B. erhält man durch Behandlung der Phenylsäure auf diese Weise rothe, violette und blaue Farbstoffe.

In einer im Jahre 1858[3]) publicirten Arbeit empfahl R. Böttger[4]) zum Hochätzen des Zinkes eine besonders bereitete Kupferlösung, die, als Schreibtinte benutzt, auf blank gescheuerte Zinkbleche tief schwarze (aus sogenanntem amorphen Messing bestehende) Schriftzüge erzeugt, die nach erfolgter Trocknung, in Folge ihres elektro-negativen Verhaltens zum Zink, beim Einlegen in höchst verdünnte Salpetersäure, der Einwirkung dieser Säure sich der Art widerstandsfähig erwiesen, dass der Verf. keinen Anstand nahm, jene Kupfersalzsolution zum Hochätzen des Zinks für künstlerische und industrielle Zwecke zu empfehlen. Fortgesetzte Versuche, um solche Schriftzüge in einem wo möglich noch stärkeren Relief hervortreten zu lassen, überzeugten jedoch den Verf. bald, dass mit Kupfersalzsolutionen dies schwerlich jemals werde zu erreichen sein, indem selbst bei nur kurz andauernder Einwirkung der Säure auf solche Zinkplatten ein Unterfressen der (wie es scheint etwas porösen) Schriftzüge fast unvermeidlich ist. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass ein Salz, im Falle dessen metallische Grundlage einen noch ausgeprägteren elektronegativen Charakter als eine Kupferlegirung besitze, sich auch, falls bei seiner Zersetzung dieselbe nur in hinreichend markirter Farbe und

---

1) Aehnlich, wie Ammoniak beim Reinigen der Soda mittelst Natronsalpeter sich entwickelt. Vergl. Jahresbericht 1862 p. 232.

2) Jahresbericht 1861 p. 190 (vergl. die *Anmerkung*).

3) Jahresbericht 1858 p. 86.

4) R. Böttger, Jahresbericht des physikalischen Vereins in Frankfurt 1863/64 p. 73; Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 440; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 373; Dingl. Journ. CLXXVI p. 307; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 311; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 195; Gewerbebl. für Hessen 1865 p. 238 und 295; Polyt. Centralbl. 1865 p. 951; Polyt. Notizbl. 1865 p. 113; Chem. Centralbl. 1865 p. 814.

fest genug dem Zinke adhärirend sich abscheide, als noch geeigneter zu dem in Rede stehenden Zwecke erweisen werde. Platin- und Palladiumsalze schienen hier zu dem erwünschten Ziele zu führen. Und in der That hat sich eine verdünnte Lösung von Platinchlorid am besten hierzu bewährt. Löst man zu dem Ende 1 Gewichtstheil trocknes Platinchlorid und 1 Gewichtstheil arabisches Gummi in 12 Gewichtstheilen destillirten Wassers auf, so erhält man eine Flüssigkeit, mit welcher sich, unter Zuhülfenahme eines gewöhnlichen Gänsekiels, die schärfsten und feinsten Schriftzüge auf Zinkblech, das zuvor mit Salzsäure und feinem Sand gehörig blank gescheuert und hierauf sorgfältig abgetrocknet worden war, auftragen lassen. Die Schriftzüge treten augenblicklich in sammetschwarzer, unverwischbarer Farbe auf dem Zinkbleche (in Folge der Bildung von fein zertheiltem Platin, sogenanntem Platinschwarz) hervor. Uebergiesst man dieselben ohne Zeitverlust (d. h. ehe sie trocken geworden) mit Wasser und legt ein so beschriebenes Zinkblech wenige Augenblicke in eine Auflösung von Kaliumgoldcyanür, so dass sich dasselbe vollständig, jedoch nur mit einer ganz dünnen Schicht metallischen Goldes bekleiden kann, und hierauf unverweilt in höchst verdünnte Salpetersäure (1 Theil Säure von 1,2 spec. Gewicht mit 16 Theilen Wasser vermischt), so sieht man in kurzer Zeit, besonders wenn man das in der Säure liegende Blech fortwährend mit einem kleinen Pinsel überfährt, die auf der unbeschriebenen Zinkfläche sich abgelagerte dünne Goldschicht sich abblättern, während das auf dem stark elektro-negativen Platinschwarz sitzende Gold fest darauf haften bleibt. Dadurch nun, dass die ursprünglichen aus Platinschwarz bestehenden Schriftzüge noch mit einer dünnen Goldschicht überkleidet sind, erweisen sich dieselben ausserordentlich widerstandsfähig gegen Säuren, so dass man durch ein länger andauerndes Verweilen solcher Bleche in der vorhin genannten verdünnten Säure, unter gleichzeitiger Behandlung, resp. Ueberfahrung derselben mit einem weichen Pinsel, es in seiner Gewalt hat, die in Goldschrift erscheinenden Schriftzüge in ziemlich stark erhabener Manier darauf hervortreten zu lassen.

Ch. König[1]) zeigte im Jahre 1857, dass das durch Ausfällung mittelst Zink aus einer Antimonlösung erhaltene fein zertheilte metallische Antimon, welches unter dem Namen Eisenschwarz im Handel sich findet, zum Bronziren (Schwarzfärben) verwendet werde. Diese Beobachtung hat, wie es scheint, Dullo[2]) veranlasst, auf ähnliche

---

1) Jahresbericht 1857 p. 80.

2) Dullo, Illustr. deutsche Gewerbezeit. 1864 p. 478; Polyt. Notizbl. 1864 p. 384; Dingl. Journ. CLXXV p. 85 und 323; Chem. Centralbl. 1865 p. 670; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 54; Württemberg. Gewerbeblatt 1865 p. 220.

Weise Zinkguss schwarz zu färben. Er empfiehlt zu dem Ende, 90—96 Grm. Chlorantimon (fest oder in Lösung von welchem spec. Gewichte?) in 1 Liter Alkohol zu lösen, 64—96 Grm. Salzsäure zuzusetzen und mit dieser Lösung die Statue oder dergleichen mittelst eines Pinsels oder einer Bürste schnell zu benetzen, worauf das Zink sofort schwarz wird. Die erste aufgetragene Lösung wird sofort mit Lappen abgewischt, weil sie eine noch nicht gleichmässige Färbung bewirkt hat, und die Lösung noch einmal aufgetragen. Diese lässt man so schnell wie möglich an einem warmen Orte trocknen. Ist der Gegenstand trocken, so färbt der Anstrich nicht mehr ab und man reibt ihn nun zwei bis drei Mal mit trocknendem Oel ab, wodurch er eine sehr intensiv schwarze Farbe und schönen Glanz annimmt. Der Ueberzug von Antimon darf unter allen Umständen nur sehr dünn sein, denn nur dann haftet er fest und genügt in ästhetischer Hinsicht. Auch zum Ueberziehen von Kupfer [1]) schlägt der Verf. das Antimon vor.

Zinkproduktion in Europa [2]). Nach O. Hausner [3]) beträgt dieselbe 2,302,700 Ctr. (im Werthe von 60,200,000 Frcs.), davon kommen auf

Preussen	1,160,000 Ctr.
Belgien	826,000 „
Polen	166,000 „
Grossbritannien	43,000 „
Spanien	37,000 „
Oesterreich	27,700 „
Schweden	24,900 „
Italien	8000 „
Frankreich	5000 „
Schweiz	2000 „
Braunschweig	1000 „

Blei.

J. H. Gentele [4]) berichtet über die Verarbeitung zinkischer Bleiglanze. Die Schwierigkeiten, welche die Zugutemachung zinkischer Bleiglanze mit sich führt, sind hinlänglich bekannt [5]). Steigt der Gehalt an Schwefelzink bis zu einer gewissen Grösse, so ist ihre Zugutemachung nicht anders möglich als durch eine

1) Siehe *Antimon*.
2) Jahresbericht 1862 p. 168.
3) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa 1865 Bd. II p. 226.
4) J. H. Gentele, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 47; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1512; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 428; Chem. Centralbl. 1865 p. 1005.
5) Vergl. B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl. Bd. II p. 34.

solche Gattirung, wodurch der Schwefelzink-Gehalt in der Beschickung auf eine gewisse Grenze herabgedrückt wird. Es giebt Fälle, wo dies nicht möglich ist, weil keine reineren Bleiglanze zu Gebote stehen, und die Verarbeitung der zinkischen Bleïglanze muss geradezu unterbleiben, obgleich ihr metallischer Werth wegen des vorhandenen Silbergehalts den Werth anderer und ärmerer Bleiglanze weit übersteigt, welche doch die Verhüttung reichlich lohnen. Als Bild eines solchen Bleiglanzes führt der Verf. die von Igelström ausgeführte Analyse eines dort sogenannten Silbererzes von Getbergs Silbergruben bei Langhanskyttau in Wermland an, welche ergab

Schwefelblei 39,79 (und Schwefelsilber)
Schwefelzink 55,21
Magnesia- und Kalkcarbonat 5,00

mit einem Silbergehalte von $1^2/_{10}$ Loth per Centner Erz, welches Erz folglich ein Blei liefern sollte, das etwa 3 Loth Silber per Centner enthält. Die Zugutemachung dieses Bleiglanzes misslang völlig auf einer für dieselbe eingerichteten Hütte, obgleich mehrere schwedische und ausländische Hüttenmänner sich damit befassten.

Da solche Bleiglanze nicht selten vorkommen und überall bei ihrer Verarbeitung, auch wenn sie nur zur Gattirung verwendet werden, Schwierigkeiten veranlassen, meistentheils aber der ganze Zinkgehalt verloren geht, so möchte in manchen Fällen, wo ihr Transport nicht mit zu grossen Kosten verbunden ist, ihre Verarbeitung auf folgende Weise ausgeführt werden können: Man transportirt die Bleiglanze in solche Districte, wo die Verwerthung der Salzsäure aus Sodafabriken erwünscht ist. Dort kocht man die pulverisirten zinkischen Bleiglanze mit Salzsäure von gewisser Concentration, welche die Carbonate und das Schwefelzink unter Entwickelung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff löst. (Nur concentrirte Salzsäure löst auch Schwefelblei.) Auf diese Weise bleibt der silberhaltige Bleiglanz mit dem Silbergehalte in einem Zustand zurück, in welchem derselbe schon in Flammöfen auf Blei, sonst aber auf jede andere Weise verarbeitbar ist. Man erhält eine verdünnte Lösung von Chlorzink, mit Chlormagnesium und Chlorcalcium, nebst etwas Eisenchlorür, falls Schwefeleisen etc. etc. vorhanden waren. Wird das darin enthaltene Fe auf irgend eine Weise in Eisenchlorid übergeführt, so lässt es sich vor dem ZnO durch CaO, HO oder CaO, CO_2 fällen, und es lässt sich also eine Lösung herstellen, aus welcher durch CaO,HO entweder ziemlich reines Zinkoxydhydrat oder durch CaO,CO_2 kohlensaures Zinkoxyd gefällt werden kann, welche nach dem Glühen eine Anwendung als Zinkweiss oder zur Reduktion auf Zink gestatten. Jedenfalls werden nach diesem Verfahren beide Metalle ohne grosse Schwierigkeiten gewonnen, und zwar mit Vortheil, da 1 Aeq. Salzsäure und Kalk billiger sind, als 1 Aeq.

Zinkoxyd oder Zink. Der Verf. versäumt es, die Wege anzugeben, auf welchen das entwickelte Schwefelwasserstoffgas zu benutzen oder fortzuschaffen ist, und welcher Einrichtungen man sich im Grossen wird bedienen müssen, um die wenigen Operationen zur Trennung des Gelösten vom Ungelösten, — der Fällung und der Behandlung der Niederschläge — auszuführen.

Analysen und Verwerthung antiker Bleischlacken in Griechenland[1]). Die Analysen ergaben im Durchschnitt in Procenten:

Schlacken von Cypriano	6,06 Proc. Blei
„ „ Placa	8,58 „ „
„ „ Berzeko	5,55 „ „
„ „ Synterine	9,59 „ „
„ „ Legrana (Mege peuka)	10,10 „ „
„ „ Puntareza	9,85 „ „
„ „ Ergastirakia	7,56 „ „

und 3 Gramm Silber.

Der Bleigehalt hat sich bei Analysen, welche später in Marseille genauer und mit grössern Quantitäten gemacht wurden um 1—2 Proc. höher herausgestellt. In einem Umkreise von nicht weniger als 8 franz. Meilen lässt sich die vorgefundene Menge Schlacken auf 1 Million Kubikmeter oder 40 Millionen Centner schätzen, ein Betrag, aus welchen man auf die colossalen Arbeiten der Alten schliessen kann. Der Repräsentant einer provisorischen Gesellschaft offerirte der griechischen Regierung 50,000 Drachmen (= 12,500 Thlr.) für Ueberlassung der Schlacken und ausserdem den Eigenthümern 2000 Drachmen (= 500 Thlr.) jährlich. Für die Regierung warf sich zunächst die Frage auf, in welche Kategorie des Eigenthums das Objekt zu stellen sei? Die Entscheidung fiel dahin aus: Schlacke, als künstliches Produkt der Schmelzung, sei nicht dem Berggesetze zu unterziehen und gehöre dem Bodeneigenthümer. Das Ende der darauf hin angeknüpften Verhandlungen bestand darin, dass die Schlacken definitiv angekauft und eine Gesellschaft gebildet wurde, deren Direction H. Roux (Marseiller Banquier, einer der ersten, der Hüttenwerke errichtete zur Zugutemachung der Schlacken, welche sich an der Küste von Carthagena in Spanien und im Innern am Abhange der Sierra Morena fanden) als Hauptbetheiligter übernahm. Das Hüttenetablissement in Laurion wird im Stande sein, ausser den Schlacken sämmtliche übrige Bleierze Griechenlands zu verschmelzen und ist somit auch für den Bergbau des Landes von grosser Wichtigkeit.

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 87.

Ad. Carnot[1]) beschreibt das in Freiberg übliche Abtreiben des Werkbleis. Die angewendeten Oefen haben wenig Abweichendes von denen anderer Hütten, nur enthalten sie statt des Schlackenherdes einen 2 Centim. dicken Charmotteherd aus gleichen Theilen Quarz und Thon, durch den 1 Centimet. dicken Herd aus natürlichen Mergel oder aus 1 Th. Thon und 3—4 Th. Kalk. Durch zwei Blechröhren, welche sich mit der eisernen Kuppel zugleich heben, wird der Rauch in Condensationskammern geleitet. Man feuert mit Holz. Es werden $6^1/_2$ Tonnen Werkblei eingesetzt; man bringt dasselbe in Fluss, lässt den Wind ein, nimmt Abzug, dann Abstich, öffnet die Glättgasse und lässt die Glätte in ein Bassin fliessen. Die Glättebatzen von etwa 750 Kilogr. Gewicht werden noch heiss auf einem Wagen weggefahren und geben einen Theil rothe Glätte. Die Bildung derselben wird bei grosser Reinheit und einer gewissen Langsamkeit der Erstarrung der Glättebatzen befördert und erhalten die Arbeiter per Tonne davon 0,50 Fr. Prämie. Hat sich eine hinreichende Menge ($1^1/_2$ T.) reiner Glätte für den Handel gebildet, so setzt man durch das Blechloch auf einer Eisentafel 4 Bleiblöcke nach, welche tropfenweise ins Metallbad hinabschmelzen. Dieses Nachsetzen wird öfters wiederholt. Man beginnt das Treiben gewöhnlich gegen 8 Uhr Morgens und hört mit dem Nachsetzen am dritten Tage um Mitternacht auf. Das Nachsetzen gestattet eine Ersparung an Brennmaterial und Arbeit, liefert aber unreine Glätten, weshalb man vor dem Nachsetzen erst so viel reine Glätte erzeugt, als man für den Handel bedarf. Wenn das Nachsetzen beendigt, vertieft man die Glättgasse bis zum Blick immer mehr und sammelt die letzte silberreichere Glätte für sich an. Sobald es geblickt hat, bringt man in den noch flüssigen Silberkuchen an einem Griff das sogenannte Messer ein, eine Eisenstange, am vorderen Ende auf jeder Seite mit 4 Messern versehen, worauf das Silber durch Wasser gekühlt wird. Man hebt alsdann den Kuchen an dem Messer aus, zieht ihn bis zur Glättegasse, lässt ihn auf die Hüttensohle gleiten, macht das Messer los und zerschlägt den Blick in Stücke, welche gereinigt werden.

Von 17 Tonnen raffinirtem Werkblei erfolgen in einem Treiben während 3 Tagen oder 72 Stunden: 100 Kil. Abzug und gewöhnlich wenig Abstrich, 1,5—3 Tonnen rothe Glätte mit kaum 5—7 Gramm Silber, 12—14 Ton. gelbe Glätte mit 10—40 Gramm Silber zum Frischen und Pattinsoniren, 2—2,4 Ton. Herd mit 60 Proc. Blei und 25 Grm. Silber und 220 bis 225 Kil. Blicksilber mit 96,5 Proc. Silber. Glätte von Halsbrücke aus dem Jahre 1859 enthielt nach Reich:

1) Ad. Carnot, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 435.

	PbO	Cu_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3	AsO_3 SbO_3	CO_2	Unlösl.
Rothe Gl.	98,17	0,11	0,08	0,09	0,36	0,74	0,15
Gelbe Gl.	97,81	0,09	0,12	0,12	0,47	0,62	0,17

Das Raffiniren des Blicksilbers geschieht auf folgende Weise: Der Raffinirofen hat ein bewegliches Gewölbe von Eisenblech, mit Thon bekleidet, bei 0,25 Met. Höhe über der Feuerbrücke. Die Düsen haben 0,018 Met. Durchmesser und der Fuchs führt die Gase in einen unterirdischen Canal zum Absetzen des Rauches. Die Sohle wird aus frischem und altem Mergel geschlagen, sehr sorgfältig polirt und nach aufgesetzter Haube erst langsam mit Holz, dann mit Steinkohle gefeuert, um den Ofen auszutrocknen. Das Herdschlagen dauert gewöhnlich von 8—11 Uhr Morgens, das Trocknen von 11 Uhr Morgens bis 8 Uhr Abends. Das Raffiniren selbst geschieht des Nachts, um die Farbe des geschmolzenen Silbers besser beurtheilen und den Ofengang danach regeln zu können. Die Silberstücke werden mit einer Gabel aufgesetzt, zuerst durch die seitliche Arbeitsthür, dann durch die später zu vermauernde Thür des Fuchses. Man setzt bis zu 1 Tonne, zuweilen bis ans Gewölbe reichend, ein. Die ganze Operation dauert etwa 12 Stunden; 2 St. das Schmelzen, 8 das Raffiniren bis zum ersten Probenehmen und 2 St. von da bis zum Ende. Das Probenehmen geschieht in der Weise, dass man das Silberbad umrührt, mit einem Löffel ein wenig Silber herausnimmt und dieses Erstarren lässt. Bei noch vorhandenem Blei bedeckt sich die Probe mit strahlenförmigen Zeichnungen, welche um so mehr verschwinden, je reiner das Silber geworden. Die letzten Proben zeigen auf dem Bruche eine graue Farbe, sehr feines und gleichmässiges Korn, das Metallbad ist gelblich weiss und völlig spiegelnd. Alsdann wird der Wind abgestellt, aber fortgefeuert, und das Silber mittelst einer Blechkelle in kleine mit Kalk überzogene Blechformen von 0,25 Met. Durchmesser zu etwa 10 Kilogr. schweren Barren ausgekellt. Zur Verhütung der Spratzverluste bedeckt man die Formen mit einem Deckel. Durch zeitweiliges Aufwerfen von Kohlen, Schliessen der Arbeitsthür und stärkeres Feuern hält man das Metallbad in Fluss. Das raffinirte Silber hat einen Feingehalt von 0,997. Bei hinreichendem Goldgehalt wird das Silber noch geschieden.

Die Testasche vom Raffiniren verarbeitet man von Zeit zu Zeit auf Wismuth. Man digerirt dieselbe in der Kälte mit etwa $^1/_5$ Säure, mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt, wäscht mit etwas verdünnter Salzsäure aus, fällt aus der Lösung durch Wasserzusatz basisches Chlorwismuth und sättigt die Mutterlauge mit Kalk. Das abfiltrirte und getrocknete Wismuthsalz wird mit Soda geschmolzen, der erhaltene Wismuthkönig von Neuem mit Borax geschmolzen zur Abscheidung eines Bleigehaltes. Die blei- und silberhaltigen Rück-

stände von der Behandlung mit Salzsäure giebt man zum Bleierzschmelzen. Im J. 1862 wurden 1,136 Ton. Testasche in 60 Tagen bearbeitet, worauf gingen: 5 Ton. Steinkohlen und Cinder, 3,015 Ton. Salzsäure à 46,80 Fr. und im Ganzen 655 Fr. Kosten. Man erhielt 192 Kil. Wismuth à 15 Fr.

Ch. Bennet[1]) macht Vorschläge zur Condensation des Bleirauches der Bleihütten. Die Mengen Bleioxyd, welche sich bei der Darstellung des Bleies, besonders in Flammöfen, verflüchtigen, sind sehr bedeutend. Wenn das Bleierz ca. 75 Proc. Blei enthält, geben etwa 8 Proc. verloren, bei ärmeren Erzen noch mehr. Neben diesem Verluste sind aber auch die Bleidämpfe sehr ungesund, und man hat sie daher schon seit langer Zeit in Flugstaubkammern und langen Canälen zu condensiren versucht, die sich in einzelnen englischen Werken auf 8 engl. Meilen Länge erstrecken. Dies ist indessen kostspielig und der Zug wird sehr verschlechtert und doch nicht alles Bleioxyd niedergeschlagen. Viel besser erscheint daher die Methode von Bennet zu Bagillt (Flintshire), der (wie Fallize[2]) und andere Metallurgen)[3]) die Condensation durch Wasser bewirkt. Durch eine Dampfmaschine wird eine mit diagonalen Schaufeln besetzte verticale Scheibe in einem cylindrischen Raume gedreht, die halb in Wasser taucht. Hierdurch wird die Wirkung eines saugenden Ventilators ausgeübt, der Zug dadurch befördert und gleichzeitig die mit Bleioxyd beladenen Rauchgase mit dem Wasser in die innigste Berührung gebracht. Das Wasser fliesst continuirlich zum Ende des Cylinders heraus (der mit dem Schornstein in Verbindung ist), während frisches Wasser von unten zutritt. Das Bleioxyd setzt sich in seitlichen Bassins ab, die von Zeit zu Zeit ausgeräumt werden. Natürlich sind zwei solches Bassins zum Wechseln, ausserdem aber ein Reservecanal vorhanden, durch welche man den Rauch, falls es nöthig, direct nach dem Schornsein leiten kann. Unserer Ansicht nach könnte man vielleicht noch wirksamer das Niederschlagen des Bleirauchs bewirken, wenn man einen feinen Strahl hochgespannten Dampfes in die Rauchcanäle eintreten liesse. Wäre die Richtung dieses Strahls die nach dem Schornsteine, so würde dadurch der Zug sehr befördert werden. Den so entstehenden feuchten Rauch hätte man dann durch Condensationsröhren zu leiten, welche in kaltem Wasser lägen. Das durch das niedergeschlagene Wasser befeuchtete Bleioxyd würde gewiss sehr vollständig

1) Ch. Bennet, Breslauer Gewerbezeitung 1865 Nr. 2; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 202; Polyt. Centralbl. 1865 p. 458; Chem. Centralblatt 1865 p. 558.

2) Jahresbericht 1862 p. 180.

3) Vergl. B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl. Bd. I p. 556 und 559; Bd. II p. 287.



niedergeschlagen werden. Vielleicht noch besser wäre es, mittelst eines stark gepressten Luftstroms oder auf eine andere Art Wasser zu zerstäuben und mit dem Bleirauche zu mischen.

Wöhler[1]) fand, dass unter Umständen durch Elektrolyse einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, kupferrothes Blei ausgeschieden werde, über dessen Constitution er nur Vermuthungen ausspricht. Stolba[2]) ist nun der Ansicht, dass die kupferrothe Farbe eine Anlauffarbe sei, dass sie von einer dünnen Schicht einer fremden Substanz herrühre, deren Natur freilich noch zu bestimmen ist. Stolba beobachtet ferner die Einwirkung von reinem Wasser auf Blei, wobei sich ergab, dass beim Kochen von 10—20 Grm. laminirtem oder granulirtem Blei mit destillirtem Wasser eine sehr schwache aber anhaltende Wasserstoffentwickelung stattfinde. Auch Salzsäure von 1,12 spec. Gw. entwickelt mit reinem Blei zahlreiche Bläschen von Wasserstoffgas.

A. T. Machattie[3]) fand in einem unreinen Kaufblei von krystallinischem Bruche und 9,95 spec. Gewichte:

Blei	82,75
Antimon	10,86
Nickel	5,20
Eisen	0,86
Arsen	Spuren
Verlust	0,33
	100,00

Die *österreichische Zeitschrift* für Berg- und Hüttenwesen[4]) bringt eine Schilderung der wirthschaftlichen Lage der Bleiindustrie Kärnthens, aus welcher wir entnehmen, dass Kärnthen 44 Proc. von dem in Oesterreich producirten Blei und dem Werthe nach mehr als die Hälfte der Gesammtbleierzeugung der Monarchie liefert. Es betrug die Rohbleiproduktion in 1863 an 59,337 Ctr., welche theilweise an Ort und Stelle verfeinert werden. Es beträgt gegenwärtig die Erzeugung von Glätte durch Calciniren des Bleies und Brennen der Bleiasche in einem Flammofen 16 — 18,000 Ctr. (dargestellt von Rainer zu Gurlitsch und Saag bei Klagenfurt, von Tscheligi in Villach, L. Moritsch in Villach und B. Egger in Villach, zur Fabrikation von Flint- und Krystallglas, zu Glasuren, Firnissen, Cementen und weiteren chemischen Fabrikationen), von Mennige durch sorgfältiges Glühen der fein gepulverten und geschlämmten Bleiasche bis 20,000 Ctr. (dargestellt von Rainer, Moritsch, Egger und

1) Jahresbericht 1862 p. 182.
2) Stolba, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 114.
3) A. T. Machattie, Chemic. News X p. 193.
4) Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1865 Nr. 7; im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 212.

Tschilegi zu feinen Glasuren, Anstrichen, Flintglas, künstlichen Edelsteinen, Glasperlen etc.), 25,000 Ctr. Bleiweiss, 20,000 Ctr. Schrot, etwa 700 Ctr. Bleiblechen und Drähten und 225 Ctr. Bleiröhren, wonach die Totalproduktion der Kärnthner Bleiraffinirwerke 80—85,000 Ctr. beträgt. Es sind 17 Bleischmelzhütten mit 34 gewöhnlichen Flammöfen, 2 nordamerikanischen Herdöfen, 1 Doppel-, 1 Stich- und 1 Halbhohofen etc. vorhanden.

Bleiproduktion in Europa. Sie beträgt nach O. Hausner[1]) jährlich 4,884,100 Ctr., davon kommen auf

Spanien	1,695,000 Ctr.
Grossbritannien	1,380,000 „
Frankreich	820,000 „
Preussen	403,000 „
Hannover	118,000 „
Oesterreich	147,000 „
Belgien	107,000 „
Sachsen	85,000 „
Nassau	47,000 „
Italien	36,000 „
Russland	15,000 „
etc. etc.	

Wismuth.

Das Wismuth ist jetzt so gesucht, besonders zu Porcellan-Lustrefarben, dass es hoch im Preise gestiegen ist; das Tellur, das in Ungarn und Siebenbürgen mit Golderzen vorkommt, ist eins der seltensten Metalle. D. Forbes[2]) berichtet nun, dass man in Bolivia, auf $^2/_3$ Höhe des Illimani, des höchsten Berges der Anden (15,000′), ein Wismutherz gefunden hat, das 5 Proc. Tellur enthält. Die Gewinnung dürfte freilich mit besonderen Schwierigkeiten verbunden sein, die das Vorkommen in 15,000 Fuss Höhe über dem Meere und eben unterhalb der Grenze des ewigen Schnee's bedingt.

Wie Ad. Carnot[3]) angiebt, verarbeitet man in Freiberg die beim Abtreiben des Bleies fallende Testasche auf Wismuth.

Zinn.

Roussin[4]) stellte Versuche an über den Bleigehalt verzinnter und zinnener Gefässe. Das zum Verzinnen eiserner

1) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa, Lemberg 1865 Bd. II p. 224.

2) D. Forbes, Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 10; Chem. Centralbl. 1865 p. 846.

3) Ad. Carnot, dieser Jahresbericht p. 206.

4) Roussin, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 425.

und kupferner Gefässe verwendete Zinn enthielt bis in die letzten Jahre stets sehr viel (10—40 Proc.) Blei und nach Angabe der Fabrikanten sollte es unmöglich sein, mit reinem Zinn zu verzinnen. Versuche zeigten aber, dass dem nicht so sei und so darf seit mehreren Jahren im Departement des Krieges in Frankreich nur reines Zinn zu dem fraglichen Zwecke verwendet werden, was auch die besten Resultate ergeben hat. Für zinnerne Gefässe war seit einigen Jahren eine Legirung von 90 Proc. Zinn und 10 Proc. Blei vorgeschrieben; es fragte sich aber, ob der Bleigehalt nicht noch mehr vermindert werden sollte. Reines Zinn lies sich ebenso gut giessen und bearbeiten, wie legirtes, die daraus dargestellen Gefässe waren aber weicher und wurden durch einen etwas heftigen Stoss oder einen mässigen Druck vollständig verbogen. Es ergab sich jedoch, dass eine Legirung von 5 Proc. Blei allen Anforderungen sowol in Bezug auf Härte wie auf Unschädlichkeit entspricht. 3 Zinnbecher deren einer 15 Proc., der zweite 10 Proc. und der dritte 5 Proc. Blei enthielt, wurden mit gleichen Mengen einer Flüssigkeit gefüllt, die aus 100 Th. Wasser, 4 Th. Kochsalz und 10 Th. reinem Essig bestand[1]). Nach 12 Stunden enthielten die Flüssigkeiten in den ersten beiden Gefässen bereits eine merkbare Menge Blei, die im dritten keine Spur, nach 24 Stunden war der Unterschied noch auffälliger, nach 48 Stunden zeigte die Flüssigkeit im dritten Becher mit Schwefelwasserstoff kaum eine leichte braune Färbung, während die in den beiden anderen Gefässen einen reichlichen Niederschlag gab. Roussin empfiehlt daher die Annahme einer Legirung von 95 Proc. Zinn und 5 Proc. Blei.

Um die Gegenwart des Bleies im Zinn nachzuweisen, schlägt J. Jeannel[2]) folgendes einfache Verfahren vor: Man behandelt 0,5 Grm. des in Späne zertheilten zu prüfenden Bleies mit überschüssiger Salpetersäure, die mit 33 Proc. Wasser verdünnt worden ist, lässt bis zur vollständigen Ueberführung des Zinnes in Oxyd kochen und giebt in das Filtrat reines Krystall von Jodkalium, wobei sich, wenn die Füssigkeit nur $^1/_{10\cdot000}$ Blei enthält, ein deutlich wahrnehmbarer gelber Niederschlag bilden wird, welcher beim Behandeln mit Ammoniak nicht verschwindet.

Zinnproduktion in Europa. Nach O. Hausner[3]) beträgt dieselbe 174,000 Ctr. davon kommen auf

1) Vergl. Reichelt's Arbeit über das Verhalten von Zinn und Blei zu Kochsalz, Jahresbericht 1863 p. 574.

2) J. Jeannel, Compt. rend. LXI p. 479; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 243.

3) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa 1865 Bd. II p. 225.

Grossbritannien	169,000 Ctr.
Spanien	250 ,,
Sachsen	3350 ,,
Oesterreich	920 ,,
Russland und Polen	480 ,,

Der Werth der Zinnproduktion beläuft sich auf 23,700,000 Frcs.

Wolfram.

J. Persoz und Jules Persoz[1]) theilen vorläufig mit, dass es ihnen bei ihren Untersuchungen über das Wolfram gelungen sei, dasselbe in mehrere Elemente zu zerlegen. Die grosse Verschiedenheit der Chlorverbindungen, welche das Wolfram liefert, die Anomalien, welche gewisse wolframsaure Salze zeigen, und endlich die so widersprechenden Angaben verschiedener Chemiker über die Eigenschaften der Wolframsäure, sowie über die Menge des darin enthaltenden Sauerstoffs, alle diese Umstände beweisen zur Genüge die zusammengesetzte Natur des Wolframs. Die genannten Chemiker theilen vor der Hand nur mit, dass sie im Wolfram mehrere Elemente gefunden haben, welche Säuren liefern, von denen die eine vollkommen weiss ist und welche verschiedene Mengen Sauerstoff enthalten. Eins dieser Elemente bildet mit Sauerstoff aber zwei Verbindungen mit basischem Charakter und giebt Salze welche im Minimum der Oxydationsstufe farblos, im Maximum gelb, ähnlich dem Goldchlorid sind.

Antimon und Arsen.

Dullo[2]) macht auf die Unveränderlichkeit des Antimons an der Luft aufmerksam und wie sehr dasselbe geeignet sei, anderen Metallen als Schutz gegen diese Einflüsse zu dienen. Es sei sehr leicht, dieses Metall im dichten, fest haftenden Ueberzug auf Kupfer zu befestigen, wenn man in 1 Liter Weingeist 64 Grm. butterartiges Antimonchlorür und so viel Salzsäure giesst, bis die Lösung klar ist. Je weniger Salzsäure man anzuwenden nöthig hat, desto besser. Den blank geputzten Gegenstand von Kupfer stellt man $^1/_2$

---

1) J. Persoz und Jules Persoz, Compt. rend. LVIII p. 1196; Bullet. de la société chim. (2) II p. 188; Journ. für prakt. Chemie XCII p. 500; Dingl. Journ. CLXXV p. 404; Polyt. Centralbl. 1865 p. 674; Chem. Centralbl. 1865 p. 14.

2) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 2; Dingl. Journ. CLXXVI p. 78; Polyt. Centralbl. 1865 p. 411; Polyt. Notizbl. 1865 p. 238; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 274; Chem. Centralbl. 1865 p. 368.

bis $^3/_4$ Stunden in diese Lösung, derselbe hat dann einen sehr fest haftenden Ueberzug von Antimon. Man darf nicht länger einwirken lassen, weil sonst das Antimon in zu dicken Schichten ablagert und weniger schön wird. Selbst Gusseisen nimmt diesen Ueberzug von Antimon an, aber erst nachdem es nach der von dem Verf. angegebenen Methode mittelst Kupferchlorid in alkalischer Lösung verkupfert ist [1]). Das Antimon ist zwar ein sprödes Metall, bewährt sich aber trotzdem sehr gut; selbst Kupferdraht, auf diese Weise mit Antimon nicht zu dick überzogen, hält den Ueberzug fest, wenn er hin und her gebogen wird. Der Verf. kann diesen Ueberzug sehr empfehlen.

Letternmetall [2]). Während man in Deutschen Büchern, die im Allgemeinen sorfältig ausgestattet sind, nicht selten eine zu grosse Abnutzung der Lettern deutlich erkennt, sieht man selten einen Engl. Druck, der nicht scharfe Contouren zeigt. Dieser auffallende Unterschied erklärt sich, wenn man die Zusammensetzung mancher Engl. Lettern untersucht. Auf der Londoner Ausstellung im J. 1862 waren zwei Giessmaschinen in Thätigkeit, bei denen nach Fr. Varrentrapp [3]) Legirungen von folgender Zusammensetzung verwendet wurden:

	I.	II.	III.
Blei	55,0	61,3	69,2
Antimon	22,7	18,8	19,5
Zinn	22,1	20,2	9,1
Kupfer	—	—	1,7
	99,8	100,3	99,6

III. ist die Zusammensetzung von aus England im gewöhnlichen Handel bezogenen Schriften und zwar der grösseren Sorten. In Nr. I sind 10 Th. Blei mit 8 Th., in Nr. II mit 6,6 und in Nr. III mit 4,2 Th. Zinn und Antimon legirt, während bei dem gewöhnlichen Deutschen Schriftzeuge auf 10 Th. Blei selten mehr als 2 Th., häufiger weniger Antimon genommen werden. Das Engl. Metall ist natürlich viel theurer als das Deutsche, aber auch weit haltbarer. Die oben genannten Legirungen, auch Nr. III, sind so hart, dass sie unter schwachen Hammerschlägen zu gröblichem Pulver zerfallen. Eine wesentliche Verbesserung unserer gewöhnlichen Schriftzeuge erlangt man schon, wenn man 2 Pfd. Zinn in einem Tiegel unter Kohlenpulver stark erhitzt, 1 Pfd. Kupfer in Blechschnitzeln oder Abfällen der Galvanoplastik einrührt, dann 5 Pfd. Blei zugiebt, die Legirung stark erhitzt und

1) Vergl. p. 202.
2) Jahresbericht 1856 p. 43.
3) Fr. Varrentrapp, Dingl. Journ. CLXXV p. 38; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1865 p. 24; Polyt. Centralbl. 1865 p. 388; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 54.

endlich 2 Pfd. Antimonregulus zusetzt und einschmilzt. Diese Legirung wird ausgegossen; wird 1 Pfd. davon zu gewöhnlichem Schriftmetall zugesetzt, welches aus 25 Pfd. Blei und 5 Pfd. Antimonregulus legirt und geschmolzen ist, so löst es sich, ohne dass man sehr gesteigerter Temperatur bedarf. Dies ist nicht in gleichem Maasse der Fall, wenn man viel weniger oder viel mehr Zinn mit derselben Menge Kupfer legirt hat. Auch für diese Legirung ist, wie für alle Letternmetalle, zu bemerken, dass je kälter sie vergossen wird, desto härter die Lettern ausfallen. Dünne Lettern können unmöglich mit so wenig erhitztem Metall gegossen werden als dicke; bei der in Deutschland üblichen Manier, drei oder vier Giesspfannen auf einem Feuer zu erhitzen, haben es die Schriftgiesser wenig in der Hand, mit nur eben genügend erhitztem Metall zu giessen. In England erhitzt man daher lieber jede Pfanne auf einem eigenen Feuer, damit der Giesser sein Metall je nach Bedürfniss erhitzen und ihm nur die möglichst niedrige Temperatur ertheilen kann, welche nöthig ist, damit der Buchstabe gut fällt.

Antimonproduktion in Europa. Nach O. Hausner[1]) beläuft sich dieselbe auf 20,600 Ctr. (im Werthe von 680,000 Frcs.); davon kommen auf

Frankreich	10,100 Ctr.
Oesterreich	6800 ,,
Spanien	1200 ,,
Preussen	1200 ,,
Italien	1000 ,,
Thüringen	460 ,,
Sachsen	100 ,,

Arsenproduktion in Europa. Nach O. Hausner[2]) beträgt dieselbe 11,500 Ctr. (im Werthe von 190,000 Frcs.); davon kommen auf

Preussen	4900 Ctr.
Sachsen	4800 ,,
Oesterreich	1000 ,,
Spanien	800 ,,

Quecksilber.

B. Silliman[3]) giebt eine eingehende Schilderung der Quecksilberminen in Neu-Almaden (Californien)[4]), aus welcher

1) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa 1865 Bd. II p. 227.
2) Ebendaselbst p. 226.
3) B. Silliman, Sillim. Americ. Journ. (2) XXXVIII p. 190; im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 187.
4) Vergl. O. Schmitz's Notizen, Jahresbericht 1864 p. 187.

wir nachstehenden Auszug geben. Gemeinschaftlich mit Quarz und Kalkspath findet sich der Zinnober in linsenförmigen Massen und Schnüren im Magnesitschiefer, in welchem Partien von in Serpentin übergehenden Speckstein vorkommen. Man kennt das Zinnobervorkommen auf 4—5 Meilen Erstreckung in nördlicher Richtung. Behuf Abbaues des Erzes bringt man in dem Gebirge unter 30—35° geneigte Strecken von oft bedeutenden Dimensionen, z. B. 150 Fuss Länge, 70 Fuss Breite und 40 Fuss Höhe nieder. Schmale Schnürchen von röthlich gefärbtem Quarz und Kalkspath dienen als Führer zur Auffindung neuer Erznester, wenn die alten verloren gegangen sind. Ausserdem begleiten das Erz Adern oder Platten von weissem Magnesitfels und Nieren von gelbem Ocher, seltener Eisenkies und noch seltener Arsenkies. Der Zinnober findet sich bald derb, bald krystallinisch. Ersterer ist feinkörnig oder pulverig und giebt leicht Vermillon, letzterer ist hart und schwer zu zerbrechen. Die Erze werden einer Handscheidung unterworfen und das Erzklein mit Thon zu Ziegeln geformt, welche dann oben auf das Erz in die Schachtöfen kommen. Letztere fassen 60 — 110,000 Pfd. Erz und werden mit Holz auf seitlichen Rosten gefeuert, von welchen die Flamme durch eine vielfach durchbrochene Mauer in den Ofen eindringt. Mit jedem Ofen stehen eine Reihe Condensationskammern in Verbindung, welche durch einen langen Zugcanal mit einer auf einem Hügel stehenden Esse communiciren. Damit möglichst wenig Quecksilber in's Erdreich eindringt, stehen die Oefen auf doppelten Bögen von Backsteinen und auf diesen liegen Eisenplatten. Man hat bei alten Oefen gefunden, dass das Quecksilber 25 — 30 Fuss tief in den Erdboden eingedrungen war. Ein Brand dauert 7 Tage, wobei der Zinnober ausser durch die Luft auch noch durch den beigemengten Kalk zerlegt wird. Mittelst eiserner Hähne wird das condensirte Quecksilber aus den Kammern in Kessel abgelassen und ohne Weiteres zu Markt gebracht. Die durchschnittliche Monatsproduktion beträgt etwa 2500 Flaschen à $76\frac{1}{2}$ Pfd.

Hydrometallurgische Quecksilbergewinnung. Es war mir Gelegenheit geboten, Versuche über Quecksilbergewinnung *auf nassem Wege* aus solchen Quecksilbererzen anstellen zu können, die arm an Quecksilber sind (2—3 Proc. Hg) und dieses Metall nur in Gestalt von Sulfuret enthalten. Ich ging von der Anwendung der Löslichkeit des Zinnobers in Lösungen von Schwefelalkalien, die kleine Mengen von ätzenden Alkalien enthalten, aus und versuchte zur Extraktion alkalischer Lösungen von Kaliumsulfhydrat, Natriumsulfhydrat und Bariumsulfhydrat, so wie man sie durch Auflösen des betreffenden Monosulfuretes (durch Reduktion des Sulfates mittelst Asphaltpech in der Glühhitze dargestellt) erhält. Bei meinen Versuchen fand ich die

Beobachtungen von Brunner[1]), W. Stein[2]) und R. Weber[3]) bestätigt, dass Schwefelquecksilber sich in den Sulfhydraten der Alkalimetalle in grosser Menge löse (auf 1 Aeq. RS löst sich 1 Aeq. HgS), wofern die Lösung des Sulfhydrates concentrirt ist, warm angewendet wird und neben dem Sulfhydrate freies Alkali enthält; ich fand ferner, dass gepulvertem Quecksilbererz das Quecksilber mittelst einer solchen Lösung vollständig entzogen werden könne, dass aber die Natron- und die Barytverbindung der Kaliverbindung vorzuziehen sei, weil letztere in nicht unbeträchtlicher Menge von dem Gestein, welches den Zinnober enthält, absorbirt wird. Am vortheilhaftesten scheint mir die Anwendung einer Lösung von Bariumsulfhydrat zu sein, erhalten durch Auflösen von Schwefelbarium in Wasser und Trennung des grössten Theils des Barythydrates durch Krystallisation. Eine solche Lösung, welche im Liter gegen 50 Grm. Barium enthält, löst in der Kälte Zinnober fast nicht, leicht dagegen, wenn man die Flüssigkeit bis auf 40—50° C. erwärmt. 1 Liter der Lösung löste gegen 60—65 Grm. Zinnober, welche aus der Lösung durch Neutralisation mit Salzsäure als schwarzes Schwefelquecksilber gefällt werden, während als Nebenprodukt alles Baryt als Chlorbarium auftritt. Der schwarze Niederschlag wird, wenn es sich um die Gewinnung von metallischem Quecksilber handelt, nach dem Trocknen durch Zuschläge zerlegt (am vortheilhaftesten wol durch Soda, weil man in diesem Falle den Schwefel des Sulfurets wieder verwerthen kann). Einige Versuche, die ich in der Absicht anstellte, den Schwefel aus dem Zinnober und schwarzem Quecksilbersulfuret in Form von Schwefelkohlenstoff zu gewinnen, gaben negative Resultate; sie sind indessen noch nicht zum Abschluss gelangt.

Die quecksilberhaltige Flüssigkeit, welche das Quecksilber, wie der Versuch gelehrt hat (s. Quecksilberpräparate) in der Verbindung (BaS, HgS + 5HO) enthält, wird vielleicht auch bei der Bereitung von Zinnober zu verwenden sein, um schwarzes Sulfuret in rothes überzuführen. Ferner dürfte sie in Hinsicht auf die Darstellung anderer Quecksilberpräparate beachtenswerth sein, die sämmtlich nicht rationell mittelst metallischem Quecksilber dargestellt werden. Beiläufig sei bemerkt, dass eine mit Schwefelwasserstoff etwa zu $^2/_3$ gesättigte Lösung von Zucker-Kalk Zinnober gleichfalls löst.

Die untersuchten (Pfälzer) Quecksilbererze enthielten 2,46 Proc. Hg (60 Grm. der gröblich gepulverten Erze mit einer concentrirten Lösung von gleichen Aequivalenten Soda und Potasche imprägnirt, dann scharf getrocknet und in einem Verbrennungsrohre in einem

1) Brunner, Pogg. Ann. XV p. 596.
2) Jahresbericht 1855 p. 132.
3) Jahresbericht 1856 p. 152.

schwachen Kohlensäurestrom nach der bewährten Methode von Erdmann und Marchand[1]) erhitzt, gaben 1,476 Grm., entsprechend 2,46 Proc. Quecksilber); bei der Extraktion derselben mit Bariumsulfhydrat, Zersetzen des Sulfosalzes aus Schwefelquecksilber und Schwefelbarium mit Salzsäure und Behandeln des schwarzen Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff, um denselben von möglicherweise beigemengtem Schwefel zu befreien, wurden bei zwei Versuchen folgende Ergebnisse erzielt:

α) 25 Grm. Erz gaben 0,682 Grm. HgS = 2,36 Proc. Hg
β) 43 „ „ „ 1,022 „ „ = 2,05 „ „

Für Proben für ärmere Quecksilbererze dürfte daher vorstehende nasse Probe um so eher Beachtung verdienen, als die auf Destillation basirten Prüfungsmethoden, wie die Versuche von Glowacky[2]) gelehrt haben, mit Erzen von 1 bis 4 Proc. Quecksilbergehalt nur ungenaue Resultate geben, die feineren analytischen Verfahren für den Hüttenmann aber umständlich und zeitraubend sind. Soll die Extraktionsmethode auf Zinnobererze Anwendung finden, welche wie die von Idria in bitumen- und paraffinhaltigem Mergelschiefer vorkommen, so beginnt man damit, das Bitumen durch erwärmtes Benzol oder durch Petroleumäther zu entfernen, und wendet erst, nachdem durch scharfes Trocknen das Lösungsmittel völlig verjagt worden ist, die Extraktion mit Bariumsulfhydrat an.

Für die Quecksilberprobe auf nassem Wege dürfte auch die Beobachtung nicht ohne Werth sein, dass Zinnober durch Digestion mit einem Ueberschusse einer Lösung von Jod in Jodkalium sich vollständig zersetzt nach der Gleichung:

$$HgS + J, JK = HgJ, KJ + S.$$

Die durch unterschwefligsaures Natron ermittelte Abnahme des Jodgehaltes der jodhaltigen Flüssigkeit giebt das Maass für die Menge des aufgenommenen Quecksilbers. (Wr.)

Metallurgische Literatur.

Von grösseren Werken über Metallurgie sind im Laufe des Jahres 1865 erschienen:

1) Bruno Kerl, Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde, zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbststudium, Leipzig 1865. A. Felix. Vierter (Schluss-) Band.

---

1) Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chemie XXXI p. 385.

2) Glowacky, Berg- und hüttenm. Zeit. 1854 p. 394.

Von B. Kerl's Werke, über welches bereits in den beiden letzten Bänden des Jahresberichtes (1863 p. 188; 1864 p. 144) referirt wurde, liegt nun der *vierte* Band und somit das ganze Werk vollständig vor. Der Schlussband umfasst die Metallurgie des Silbers, Goldes, Platins, Nickels, Antimons und Arsens, ferner die hüttenmännischen Ausbringungsmethoden des Schwefels. Das Kobalt und das Mangan, Metalle, welche der Verf. in der ersten Auflage seines Werkes (Bd. III Abtheil. 1 p. 366 und 385) ausführlich besprochen, sind in der vorliegenden Auflage nicht berücksichtigt worden. Für das Mangan lassen wir es gelten, für das Kobalt dagegen nicht und zwar um so weniger, als gerade das Kobalt seit einigen Jahren als technisches Metall aufgetreten ist, welches sicher seine Zukunft hat. Der Metallurg hat daher wol Veranlassung, dem Kobalt Beachtung zu schenken. Bei einer neuen Auflage dürften vielleicht auch Aluminium und Magnesium (mit demselben Rechte sicher wie das Platin) zu den Metallen gerechnet werden können, die berücksichtigt zu werden verdienen.

2) J. Percy, Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. Gewinnung des Roheisens und Darstellung des Schmiedeeisens und Stahls in praktischer und theoretischer Hinsicht, unter besonderer Berücksichtigung der englischen Verhältnisse. Bearbeitet von H. Wedding, Braunschweig 1864 und 65. F. Vieweg & Sohn. (Zweiten Bandes erste und zweite Lieferung der Metallurgie.)

Während der *erste* Band von J. Percy's Metallurgy von Fr. Knapp (Jahresbericht 1863 p. 189) übertragen und bearbeitet wurde, ist der *zweite* Band, über welchen im vorigen Jahrgange (p. 145) referirt wurde, zur Bearbeitung in die Hände eines Mannes gelangt, der eben so gut die englischen berg- und hüttenmännischen Verhältnisse, wie die Deutschlands kennt und daher, wie die vorliegenden Lieferungen Zeugniss geben, am besten geeignet erscheint, das Werk zu verbessern und zu vervollständigen, ohne die Originalität des englischen Werkes zu beeinträchtigen.

3) C. Stölzel, Die Metallurgie, 2. Lieferung. Braunschweig 1865. Fr. Vieweg & Sohn.

Die *zweite* Lieferung von Stölzel's Buch, dessen erste Lieferung 1863 erschien und im Jahresbericht 1863 p. 188 besprochen wurde, handelt von dem speciellen Theil der Metallgewinnung und bespricht zunächst Roheisen und Stabeisen. Bei der klaren und präcisen Darstellungsart des Verfassers, der kritisch-sichtenden Behandlungsweise des Gegenstandes und der gewissenhaften Methode, mit der das Buch bearbeitet wurde, bei welcher wol kaum eine Notiz aus der neuern Literatur über die Metallurgie des Eisens unbeachtet blieb, erscheint das vorliegende Werk als eine hervorragende Erscheinung auf dem Gebiete der metallurgischen und chemisch-technologischen Literatur, die, ausgestattet mit zahlreichen mustergültig ausgeführten Holzschnitten, namentlich zum Vortrag und zum Studium der Metallurgie an technischen Lehranstalten empfohlen zu werden verdient. — Stölzel's Buch bildet den VII. Band von P. Bolley's Handbuch der chemischen Technologie.

4) A. u. H. Pütsch und Ziebarth, Verbesserte Gasfeuerungen mit Regeneratoren, Berlin 1865. A. W. Schade.

Die Schrift bespricht zunächst den Werth der Gasfeuerungen und giebt geschichtliche Daten über Anwendung des Siemen'schen Regeneratorprincips

darauf, welches durch Abbildungen erläutert wird. Die Vortheile desselben bei Gasöfen und Oefen zur Verarbeitung der Metalle werden von einer Anzahl Werksbesitzer, welche diese Feuerungsmethode bereits praktisch geprüft, durch höchst günstige Attestate hervorgehoben und schliesslich auf die vortheilhafte Anwendbarkeit des Principes für Thon-, Kalk-, Cement-, Porcellan-Brennöfen, Sodaschmelzöfen, Knochenkohlen-Glühöfen, Emaillir- und Emailleschmelzöfen und Gasretortenöfen aufmerksam gemacht.

Es ist im Jahresberichte wiederholt von der Einrichtung und den Vortheilen des Regeneratorsystems (Jahresbericht 1862 p. 354 und 732; 1863 p. 402) die Rede gewesen. Aus dem oben bezeichneten Schriftchen möge das Urtheil des Directors Fahlström über einen Siemens'schen Gasschweissofen auf dem Eisenwerke Sälboda in Wermland hier Platz finden. Die Vortheile des Princips sind danach folgende: 1) Lange Dauer des aus feuerfesten Materialien construirten Wärmeapparates. 2) Einfachheit und Dauer des Ventilsystems, ohne dass dasselbe mit Wasser gekühlt wird. 3) Unabhängigkeit vom Gebläse und dazu nöthigem Treibwasser. 4) Unabhängigkeit von dem Trockenheitsgrade des Brennmaterials und besonderer Trocknung. 5) Anwendbarkeit von nassen Sägespänen. 6) Vollständige Verbrennung des Brennmaterials und geringstmöglicher Wärmeverlust.

II. Gruppe.

Schwefelsäure- und Sodafabrikation

(überhaupt die chemische Industrie).

Schwefel und Schwefelsäure.

Schwefel in Sicilien. Bei Gelegenheit der Erörterungen und Enqueten, die dem Zustandekommen des deutsch-italienischen Handelsvertrages vorangingen, sind zuverlässige Nachrichten über den sicilianischen Schwefel, welcher bis vor Kurzem noch den Angelpunkt der eigentlichen chemischen Industrie bildete, nach Deutschland gekommen, die wir im Auszuge mittheilen [1]). Der Schwefel findet sich auf Sicilien in Gängen und Ablagerungen zwischen Thon-, Gyps- und Kalkschichten. Zwischen den Kalkschichten, die vielfach muldenartig eingesenkt sind, liegt er bald im festen, krystallisirten, bald im pulverförmigen Zustande und in Lagern von sehr verschiedener Mächtigkeit, in der Regel rein, da und dort mit bituminösen Substanzen gemengt. Zwischen Thonablagerungen zeigt er sich meist in Gängen, Adern und Nestern. Die schwefelhaltigen Lager oder Schwefelbänke haben eine Mächtigkeit von 3—30 Meter und einen Schwefelgehalt von 10—50 Proc. In Verbindung mit Gyps kommt der Schwefel auf Sicilien in grossen Hügeln vor, in denen sich nicht selten bedeutende Ablagerungen von Steinsalz finden, welche von den Einwohnern ausgebeutet werden. Was die Art der Ausbeutung betrifft, so ist diese im Allgemeinen im höchsten Grade mangelhaft und ohne System. Die Aufsicht und Leitung der Arbeiten ist in der Regel Leuten überlassen, die kaum lesen und schreiben, geschweige denn nach bergmännischen Principien handeln können. Nur einzelne intelligente Schwefelminenbesitzer

---

1) Vergl. „Unsere Zeit"; deutsche Revue der Gegenwart 1865 p. 641 bis 660.

haben Techniker in ihrem Dienst. Die meisten Eigenthümer verpachten ihre Gruben. Die Pächter suchen während der neun- bis zehnjährigen Dauer ihrer Pacht so viel Schwefel wie möglich zu Tage zu fördern und bekümmern sich nicht darum, in welchem Zustande die Gruben nach Ablauf der Pachtzeit sich befinden, ja bieten alles auf, um diesen Zustand so viel wie möglich zu verschlimmern, indem sie die Stollen und Schachte verschütten und zusammenbrechen lassen. Trotz dieses Raubbaues ziehen einzelne Besitzer jährlich 100—300,000 Lire Pacht. Es giebt Gruben von 100—150 Meter Tiefe, sie sind meistens schlecht gelüftet, die Stollen in der Regel auf die nachlässigste Weise angelegt, Leben und Gesundheit bedrohend. Das Grubenwasser wird theils durch ganz rohconstruirte Pumpen oder durch Schöpfen in Kübeln und Eimern beseitigt. Fast überall sind es nur Knaben, welche halbnackend schlechte Leitern oder eingehauene Stufen keuchend heraufklimmen und kriechen, um den Schwefel auf ihrem Rücken zu Tage zu fördern. Für die Beseitigung der schädlichen Schwefelgase, der sogenannten „*agru*“ im Innern der Gruben sind nirgends die geeigneten Anstalten getroffen. In der Nähe der Gruben liegen die *Calcaroni* oder Oefen, in denen der Schwefel geschmolzen wird und die für den Handel und Transport geeignete Form der Brote oder Kuchen erhält. Bei diesem Process geht in den meisten Calcaroni ein Drittel des Schwefels verloren, welcher dazu dient, den Schwefel in Fluss zu bringen. Dieses kostbare Brennmaterial giebt dabei Anlass zur Bildung einer ungeheuern Menge schwefliger Säure, welche nicht allein nutzlos in die Luft geht, sondern sie auch verdirbt und der Vegetation weit und breit schadet. Endlich fehlt es an billigen und bequemen Transportanstalten zwischen den Gruben und den Häfen, in denen der Schwefel eingeschifft wird. Dieser Transport findet auf schlechten Wegen, meistens auf dem Rücken von Eseln und Mauleseln, zum Theil auf den Schultern von Arbeitern statt.

Unter solchen Umständen müsste, ohne Beseitigung des bisher herrschenden Schlendrians in dem Betriebe der Schwefelminen, die Zukunft einer der wichtigsten Erwerbsquellen Siciliens um so mehr gefährdet erscheinen, als neuere Forschungen im Westen Afrikas und in Aegypten gezeigt haben, dass Sicilien nicht einzig und allein im Besitz grosser Schwefellager ist, sondern dass diese unter anderm auch längs der nordwestlichen Küste des Rothen Meeres und der des Golfs von Suez vorkommen. Dazu kommt der zunehmende Gebrauch von Pyriten, die von den Schwefelsäurefabriken wegen der hohen Preise des sicilischen Schwefels mehr und mehr als Surrogat benutzt werden. Die jetzige Regierung hat sich die Gefahr nicht verhehlt, welche Sicilien aus diesen Gründen droht. Unter ihrer Leitung ist im October 1861 eine aus Fachmännern gebildete Commission zusammengetreten,

welche mit einer gründlichen Prüfung der Lage der Schwefelindustrie begonnen und zu einer ebenso gründlichen Reform geeignete Vorschläge gemacht hat, mit deren Ausführung sich die Lage der Dinge wesentlich bessern wird. Königliche Ingenieure sollen, diesen Vorschlägen entsprechend, künftig von Girgenti, Caltanisetta und Catania aus mit der Oberaufsicht der Schwefelminen beauftragt, die Besitzer zur rationellen Ausbeutung angehalten, Techniker als Werkführer angestellt, eine Werkführerschule errichtet, genaue Vermessungen vorgenommen, geognostische Karten angefertigt und eine Reihe anderer heilsamer Maassregeln zur Ausführung gebracht werden. Durch den Bau eines sicilischen Eisenbahnnetzes, das bereits in Angriff genommen ist, werden die Transportspesen von den Gruben bis zum Einschiffungsplatz, die man für die gesammte Ausfuhr auf 3,600,000 Lire veranschlagt, bedeutend ermässigt werden. Ein Hauptübelstand ist und bleibt der Mangel an Brennstoff auf Sicilien, welcher die Anlage von Schwefelsäure- und Sodafabriken, von chemischen Fabriken überhaupt, die sonst hier ganz am Platze sein würden, verhindert. Die englische Steinkohle stellt sich in den Häfen auf $3^1/_2$—4 Lire per Centner, im Innern der Insel auf 5—7 Lire per Centner.

Die sicilische Schwefelausfuhr [1]) betrug:

	Ctr. à 100 Kilogr.	Preis per Ctr.	Werth.
1851	948,946	9,70 à 14,40 Lire	11,434,800 Lire
1861	1,541,530	12 à 14 „	18,000,000 „

Von dieser Ausfuhr lieferten

Girgenti	Ctr.	814,439. 36.
Licata	„	507,058. 40.
Palermo	„	82,748. 50.
Catania	„	74,876. 48.
Terranuova	„	62,416. 86.
	Ctr.	1,541,529. 60.

In den letzten Jahren betrug die Ausfuhr ungefähr 1,600,000 Ctr.; davon erhielten Grossbritannien 650,000 Ctr., Frankreich 350,000 Ctr., der Zollverein 200,000 Ctr., Amerika 200,000 Ctr., Niederland, Belgien, Norwegen u. s. w. den Rest. 1862 gingen 1,433,236 Ctr. in's Ausland, deren Werth bei andauernder Preissteigerung auf 30 Mill. Lire anzugeben sein wird.

Vorkommen von Schwefelkies. Bei Meggen [2]), $^3/_4$ Stunde unterhalb der Ruhr-Sieg-Bahn, Station Altenhunden, wurde

1) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 147.

2) Berggeist 1864 Nr. 79; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 20; Dingl. Journ. CLXXV p. 166; Polyt. Centralbl. 1865 p. 485; Chem. Centralbl. 1865 p. 559.

im Jahre 1852 ein Schwefelkieslager[1]) aufgefunden, welches als eins der grossartigsten Erzvorkommnisse von Deutschland geschildert wird. Die Lagerstätte tritt in Begleitung von mächtigem Schwerspath in dem sogenannten Kramenzel auf, ist dem Streichen nach auf 2000 Lachter Länge bekannt und wechselt in der Mächtigkeit von $^3/_4$ — 3 Lachter und darüber. Das allgemeine Streichen des Lagers ist h. 4,2, sein Einfallen südöstlich mit einer Neigung, die zwischen 24 und 65° schwankt. Es folgt im Streichen von dem Lennefluss aus einem tiefen Gebirgseinschnitt und ist mit dem tiefen Carolinenglücker Erbstolln schon bei 13 Lachter Länge noch 1 Lachter mächtig überfahren, so dass das Niedersetzen bis unter die Thalsohle evident nachgewiesen ist. Der Schwefelkies, sogenannter Graueisenkies, kommt nur ganz derb frei von Arsen vor, ist seiner chemischen Zusammensetzung nach in allen Teufen gleichartig und enthält

Schwefel	47,50
Eisen	43,55
Kohle	0,32
Kieselerde	8,22

Schon seit mehreren Jahren fabriciren die chemischen Fabriken von Rheinland und Westphalen Schwefelsäure aus Meggener Kies, während selbige früher nur sicilianischen Rohschwefel verbrauchten. Die Förderung erreicht gegenwärtig 800,000 Centner pro Jahr, von welchem Quantum die inländischen Fabriken nur etwa 300,000 Ctr. consumiren, während 500,000 Ctr. über den Canal nach England gehen, um den grossartigen Sodafabriken zu Newcastle als Material zur Darstellung der Säure zu dienen. Hierbei wird darauf hingewiesen, dass Preussen, trotzdem es im Besitz der wichtigsten Factoren für Sodafabrikation ist, dennoch $^2/_3$ seines Bedarfs an Soda von England bezieht. Nach mässiger Voraussetzung wird die oberhalb der Thalsohle anstehende Erzmasse des Lagers auf ca. 85,000,000 Ctr. geschätzt. Wie tief die Erze unter die Thalsohle niedersetzen ist noch unbekannt.

Br. Kerl[2]) giebt in seinem vortrefflichen Handbuche der metallurgischen Hüttenkunde eine ausführliche Beschreibung der hüttenmännischen Methode der Schwefelgewinnung, welche die von Ph. Schwarzenberg[3]) gelieferte technologische Abhandlung über den Schwefel vervollständigt und ergänzt.

1) Jahresbericht 1863 p. 193 und 198.
2) Br. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde 1865 Bd. IV p. 532—553.
3) Bolley-Schwarzenberg, Handbuch der chem. Technologie 1864 Bd. II Gr. 1 p. 3—33.

Moutier und Dietzenbacher[1]) machen Mittheilungen über einige Eigenschaften des Schwefels. Der Letztere hat schon früher[2]) bemerkt, dass Schwefel mit $^1/_{4000}$ Jod erhitzt nach der Abkühlung weich, plastisch und grösstentheils unlöslich in Schwefelkohlenstoff wird. Auch andere Substanzen modificiren den Schwefel in ähnlicher Weise, wie z. B. das Naphtalin, Paraffin, und das Terpentinöl. Erbitzt man den Schwefel mit $^1/_{400}$ — $^1/_{600}$ der genannten Körper und giesst ihn in einer dünnen Schicht auf eine Glasplatte, so erhält man nach der Abkühlung eine weiche plastische, dehnbare, schwarze Masse, welche sehr langsam in den gewöhnlichen Zustand des Schwefels übergeht. Eine Spur von Kampher genügt schon zur Hervorbringung dieser Veränderung. Solcher Schwefel mit Schwefelkohlenstoff behandelt, hinterlässt einen Rückstand, dessen Gewicht bis $^2/_3$ des angewandten Schwefels betragen kann; die Temperatur, bis zu der man den Schwefel erhitzen muss, ändert sich mit der Natur der Substanzen, die man erzeugt. Der Kampher bringt die Erscheinung bei 230°, Naphtalin und Terpentinöl dagegen erst bei einer viel höheren Temperatur hervor. Die Verf. sind der Meinung gewesen, dass der Kohlenstoff der organischen Materie hauptsächlich bei diesen Umständen eine Rolle spielt; und aus diesem Grunde wurde Lampenruss, Zuckerkohle und Holzkohle mit Schwefel (1 Th. auf 1000) erhitzt. In der That ist die Wirkung eine ganz ähnliche. Der Schwefel wird weich, plastisch und theilweise unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Die im Schwefel vertheilten Kohlenpartikel geben demselben eine blauschwarze oder ganz schwarze Farbe. Wenn die Kohlenmenge nur einigermaassen beträchtlich ist, so geht die Abkühlung sehr langsam von Statten. Der Kohlenstoff modificirt die Eigenschaften des Schwefels bei 270°. Erhitzt man in einem Oelbade von dieser Temperatur Schwefel allein und ausserdem Schwefel mit Kohle versetzt, so bemerkt man eine Verschiedenheit; der Schwefel allein ist klebrig, während der mit Kohlenstoff versetzte leicht flüssig ist. Erhitzt man den durch Kohlenstoff in dieser Weise modificirten Schwefel wiederholt, indem man ihn jedesmal wieder erkalten lässt, so treten die physikalischen Eigenschaften dieser Schwefelmodification noch mehr hervor.

A. Keller[3]), welcher vorstehende Angaben zu controliren versuchte und negative Resultate erhielt, ist der Ansicht, dass die Verf. dem Jod und dem Kohlenstoff Eigenschaften zuschreiben, die einzig und allein dem Schwefel angehören, welcher, im geschmolzenen

1) Moutier und Dietzenbacher, Compt. rend. LX p. 353; Dingl. Journ. CLXXVI p. 118; Chem. Centralbl. 1865 p. 543 und 814.
2) Jahresbericht 1863 p. 199.
3) A. Keller, Bullet. de la société chim. 1865 Septbr. p. 346.

Zustande rasch abgekühlt, bekanntlich längere Zeit hindurch plastisch bleibt. Dieses Factum sieht der Verfasser als das Ergebniss eines „Härtens" (*trempe*) an. Dass ein Theil des Schwefels dabei in Schwefelkohlenstoff unlöslich wird, sei gleichfalls als das Resultat des Härtens zu betrachten, da es längst bekannt ist, dass weicher Schwefel grosse Mengen amorphen Schwefels enthalte, der in Schwefelkohlenstoff gänzlich unlöslich ist.

Schwefelproduktion in Europa. Nach O. Hausner[1]) beträgt dieselbe 6,430,000 Ctr. (im Werthe von 47,700,000 Frcs.), davon kommen auf

Italien	6,300,000 Ctr.
Spanien	78,000 ,,
Oesterreich	32,000 ,,
Preussen	8000 ,,
Belgien	6600 ,,
Uebriges Europa	6000 ,,

A. Piquet[2]) construirte einen Röstofen für Schwefelkiese, die ihres Kupfergehaltes wegen auf Kupfer verhüttet werden. Vergleiche Seite 189.

P. Spence[3]) construirte einen combinirten Kupferz-Röst- und Schmelzflammofen, bei welchem wie bei früheren von dem Verf. vorgeschlagenen Oefen[4]) die beim Rösten sich entwickelnde schwefelige Säure zur *Schwefelsäurefabrikation* benutzt wird.

Verstraet[5]) schlägt eine neue Bestimmungsmethode der löslichen Schwefelmetalle in der Soda (und der Potasche) vor[6]). Es dient zu diesem Zwecke eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxydammoniak. Vor der Darstellung der Normalflüssigkeit muss man die zu diesem Zwecke anzuwendenden Materialien sorgfältig auf ihre Reinheit prüfen. Man löst 9,737 Grm. Kupfer in beiläufig 40 Grm. Salpetersäure, entfernt die etwa noch vorhandene Salpetrigsäure durch Aufkochen, setzt 180 bis 200 Grm. Ammoniak hinzu und verdünnt mit so viel Wasser, dass man genau 1 Liter Flüssigkeit erhält. Das Kupfer muss völlig rein und frei von allen anderen Metallen sein; es muss sich in Salpetersäure vollständig lösen und

1) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa 1865 Bd. II p. 233.
2) A. Piquet, Revista minera 1864 XV Nr. 347; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 202.
3) P. Spence, Min. and smelt. magaz. 1864 VI p. 200; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 26.
4) Jahresbericht 1862 p. 203.
5) Verstraet, Compt. rend. LX p. 348; Monit. scientif. 1865 p. 225; Dingl. Journ. CLXXVI p. 43; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1865 p. 58.
6) Jahresbericht 1862 p. 211.

darf auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag geben; auch darf, wie Pelouze bemerkt, das Oxysulfuret CuO, 5CuS, welches sich beim Vermischen heisser Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und von Schwefelnatrium ausscheidet, auf eine geringe Menge von salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak keine Wirkung haben; denn wenn es die Flüssigkeit entfärbt, so ist diess ein Anzeichen der Gegenwart fremder Metalle im Kupfer.

Die Quantität der anzuwendenden Probe hängt selbstverständlich von dem Gehalte derselben an Sulfuret ab; man muss desshalb, um genaue Resultate zu erhalten, so weit als möglich eine solche Menge anzuwenden suchen, dass dieselbe in einem bestimmten Volum Lösung nicht über 0,10, bis 0,20 Grm. Sulfuret enthält.

Es soll z. B. eine Rohsoda auf Schwefelnatriumgehalt geprüft werden. Man wägt 10 Grm. derselben ab, pulvert sie gröblich, übergiesst sie mit 250 Kubikcentim. Wasser, digerirt unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang, filtrirt vom ungelöst bleibenden Rückstande und nimmt 50 Kubikcentim. der filtrirten Lösung, welche 2 Grm. Rohsoda entsprechen, zur Probe. Diese 50 Kubikcentim. Lösung bringt man in einen kleinen, runden, etwa 150 Kubikcentim. fassenden Kolben, setzt 25 bis 30 Grm. Ammoniak hinzu und erhitzt über der Lampe bis zum Kochen, welches in Folge der Gegenwart des Ammoniaks zwischen 50° und 60° C. erfolgt. Dann lässt man aus einer in Zehntel-Kubikcentim. getheilten Bürette die Normallösung von salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak in die kochende Flüssigkeit einfliessen, schwenkt um und erwärmt von Zeit zu Zeit zum Kochen, um das Absetzen des Oxysulfurets zu beschleunigen. Gegen das Ende der Operation giesst man die Normallösung nur tropfenweise zu und erhitzt nach jedem Zusatze. Es zeigen sich dann schwache, wolkenähnliche, anfänglich schwarze, dann gelbliche Trübungen, welche vom Boden des Kolbens aufsteigen und sich in der ganzen Flüssigkeit verbreiten. Je mehr man sich der Endreaktion nähert, desto leichter und schwächer gefärbt erscheinen diese Wölkchen, und zwar in Folge ihres geringeren Gehaltes an Schwefelkupfer. Sobald sie gänzlich verschwunden sind, nimmt die Flüssigkeit auf Zusatz von noch einem einzigen Tropfen der Normalkupferlösung eine schwach bläuliche Färbung an, durch welche das Ende der Reaktion bezeichnet wird. Man braucht dann nur noch an der Bürette die Zahl der verbrauchten Kubikcentim. Normallösung abzulesen, um den Schwefelnatriumgehalt der Rohsoda zu erfahren. Angenommen, es wären 6,5 Kubikcentim. verbraucht worden; da nun jeder Kubikcentim. 0,01 Grm. reinem und trockenem Einfach-Schwefelnatrium entspricht, so müssen die 6,5 Kubikcentim. Normallösung oder die 50 Kubikcentim. Rohsodalösung, welche 2 Grm. angewandten Materials repräsentiren, 0,065 Grm. = 3,25

Proc. Schwefelnatrium entsprechen. Man kann ohne grosse Mühe den Zeitpunkt wahrnehmen, wenn die Probe sich ihrem Ende nähert, indem die Flüssigkeit, welche nach dem Zusatze der ersten Antheile der Normalflüssigkeit eine schmutzig grüne Färbung angenommen hatte und durch den in ihr suspendirten Niederschlag von Oxysulfuret trübe blieb, sogleich hell und klar wird; das Sulfuret setzt sich leichter ab und sammelt sich am Boden des Kolbens in leichten schwarzen Flocken. Bei einiger Uebung gelingt es bald, ausserordentlich geringe Mengen von Sulfuret, bis zu 0,001 Grm. zu bestimmen. Jede Probe dauert ungefähr 8 bis 10 Minuten.

Zu noch grösserer Vereinfachung und Beschleunigung des Verfahrens stellt sich der Verf. eine Normallösung von Schwefelnatrium her, von welcher 1 Liter genau 1 Liter der Normalkupferlösung sättigt. Hat man nun bei einer Probe auf Schwefelnatrium versäumt, den Zeitpunkt der Endreaktion genau zu erfassen und zu viel Kupferlösung zugesetzt, so ist man doch stets im Stande, ein genaues Resultat zu erhalten und die Probe genau zu corrigiren, ohne ganz von vorn anfangen zu müssen.

Die Bestimmung des Schwefelkaliums wird auf dieselbe Weise ausgeführt, wie die des Schwefelnatriums; zur Bereitung der Normallösung wendet man aber nur 6,880 Grm. Kupfer an, statt 9,737 Grm.

Verstraet hat [nach dem Bericht von Barreswil[1])] ein Verfahren der Schwefelsäurefabrikation ohne Bleikammern[2]) ermittelt, welches in Paris (*rue des Tournelles* 43) im Grossen ausgeführt wird. Sein Apparat besteht aus Steinzeug. Er nimmt einen Flächenraum von 40 Quadrat-Metern ein und liefert, bei einem Anlagecapitale von 7000 Frcs., nach der Angabe des Erfinders täglich 1000 Kilogr. Schwefelsäure von 50° B. (= 1,52 spec. Gew.). Der Apparat besteht aus kolbenähnlichen Gefässen oder Ballons ohne Boden, welche so über einander stehen, dass sie zwölf, in zwei parallelen Reihen von je sechs aufgestellte Säulen bilden, die Referent mit Nr. 1 bis 6 und 7 bis 12 bezeichnet. Jede Säule besteht aus fünf Ballons, und diese sind sämmtlich mit Kokesstückchen gefüllt. Diese Säule Nr. 1 nimmt die Schweflig- und Salpetrigsäuregase auf, und diese streichen dann nach und nach durch die ganze Reihe der durch Röhren mit einander verbundenen Säulen. Von der Säule No. 2 ziehen die alsdann indifferent gewordenen Gase durch die Esse der Fabrik ab. Während sich die Gase in dieser Weise vorwärts bewegen,

1) Barreswil, Bullet. de la société d'encouragement 1865 Septbr. p. 531; Dingl. Journ. CLXXIX p. 63.

2) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 200.

fällt die Säure als Regen aus dem oberen Theile jeder Säule auf die Kokesstückchen hinab, benetzt diese und sammelt sich in unten angebrachten Reservoirs, aus denen sie mittelst Pumpen in ähnliche, über den Säulen angebrachte Reservoirs zurückgehoben wird, aus denen sie von Neuem in Regenform auf die Kokesstückchen hinabfliesst, und zwar nun nicht mehr in die Säulenreihe, aus welcher sie kommt, sondern in die nächste Reihe. Den beiden Säulenreihen wird, dem Gange des Betriebes entsprechend, Wasserdampf zugeführt, welcher durch die bei der Verbrennung des Schwefels entwickelte Ueberhitze erzeugt wird; die Verbrennung des Schwefels erfolgt auf gewöhnliche Weise. Drei in einer Reihe am Kopfe des Systems aufgestellte und mit Salpetersäure zur Hälfte gefüllte Ballons nehmen das heisse Schwefligsäuregas auf, welches die Salpetersäure zersetzt und sich schon theilweise in Schwefelsäure umwandelt. (Dieser Theil des Apparates wird noch eine wichtige Vervollkommnung erhalten.) Hierauf treten die Schweflig- und Salpetrigsäuregase in die erste Säule Nr. 1 und streichen dann durch das ganze System hindurch. Die Säure, welche durch die Säulen 12, 11, 10 und 9 gegangen ist, sammelt sich in einem gemeinsamen Behälter. Sie ist die schwächste und wird in die Säulen 7 und 8 gepumpt, aus denen sie nach und nach in die Säulen 6, 5 und 4 tritt, dann in die Säule Nr. 1 zurückgelangt, und in die Säule Nr. 3 gehoben wird, worauf sie endlich aus der Säule Nr. 2 definitiv fertig abfliesst; sie zeigt dann 50 bis 53° B. Eine und dieselbe Pumpe dient nach einander zum Heben der verschiedenen Flüssigkeiten. Der Urheber des neuen Verfahrens hat versichert, dass die Gestehungskosten der Säure nicht höher kommen, als wenn man Bleikammern angewendet hätte.

H. Rössler[1]) (in Frankfurt a/M.) beschreibt den (in England patentirten) Concentrationsapparat für Schwefelsäure aus der Platinfabrik von Johnson, Matthey & Comp. in London[2]), und die Resultate, welche mit dem Apparate, der monatelang in der chemischen Fabrik in Griesheim in Betrieb war, erzielt wurden. Letztere Notizen stammen von dem Director der Griesheimer Fabrik, Herrn Baist her. Der Apparat (Fig. 10 und 11) besteht einfach in einer etwa $2^1/_2$ Fuss weiten und $1^1/_2$ Fuss hohen Platinblase *a*, deren oberer etwas erweiteter Rand mit einer $1^1/_2$zölligen Umbiegung *b* versehen ist; dieser nach aussen umgebogene Rand bildet mit einer um die eingemauerte Platinschale liegenden und auf der Ofenmauer ruhenden Rinne *c* von Platin einen Wasserverschluss, welcher zum

1) H. Rössler, Dingl. Journ. CLXXVI p. 34 und 164; Polyt. Centralbl. 1865 p. 722 und 888.
2) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 158.

Schutze des Platins in einer Rinne von Eisen oder Blei eingepasst ist; in dieser etwa 5 Zoll breiten Rinne ruht zugleich der kegelförmige Hut von starkem Blei *d*, welcher die Platinschale somit gleich einem Deckel verschliesst und auf dessen oberem Theil ein niederer Helm *e*

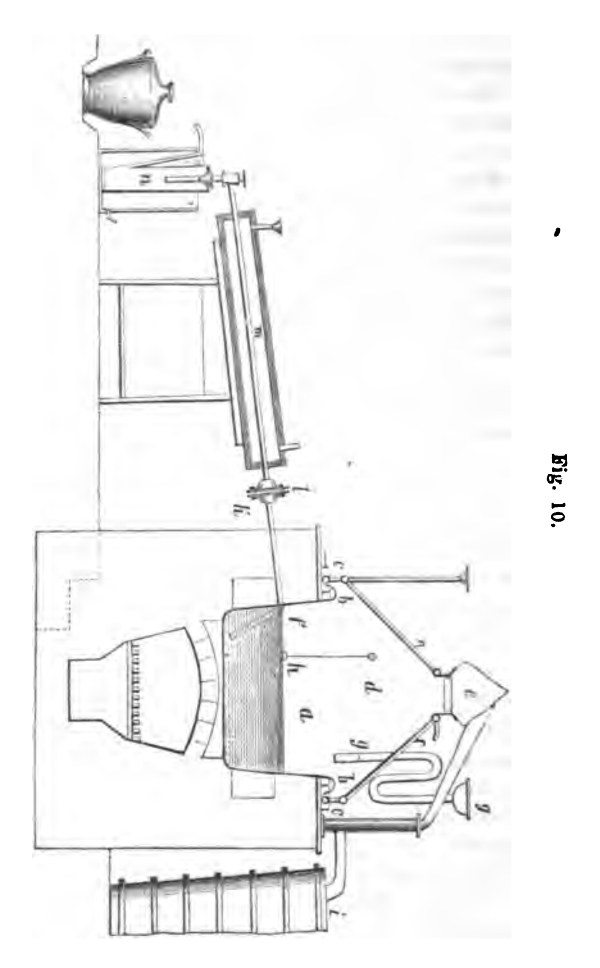


Fig. 10.

mit stark abneigendem Rohre, beide ebenfalls von Blei, dicht verbunden oder verlöthet ist. Der Heber zum Abfliessen der concentrirten Säure ist an der Seite der Schale im Niveau des bestimmten Säurestandes bei *f* angebracht, so dass, wenn die Säure in der Schale dieses Niveau übersteigt, sie von selbst abläuft, ohne dass man den bis zum Boden

der Schale reichenden Heber anziehen oder füllen müsste. Auf dem bleiernen Hut ist sowol das gewöhnliche Zuflussrohr *g* für die zu concentrirende 60grädige Säure, als auch die Vorrichtung *h* zur Sondirung des Säurestandes eingelöthet; das vom Helme abneigende Rohr ist auf geeignete Weise mit der neben dem Ofen befindlichen Kühlschlange *i* in Verbindung gesetzt, um die oben entweichenden Dämpfe der Condensation zuzuführen. Der oben erwähnte Heber zum Abfliessen der fertigen Säure ragt an der Seite des Kesselofens bei *k* hervor und steht mittelst Kugelgelenk *l* mit dem Röhrenkühler *m* von nur etwa $4^1/_2$ Fuss Länge in Verbindung, aus welchem schliesslich die Säure noch einen sehr wirksamen Topfkühler *n* passirt, der es möglich macht, die fast völlig abgekühlte Säure unmittelbar in die Ballons laufen zu lassen.

Dies die wesentliche Einrichtung des Apparates, wozu noch bemerkt werden muss, dass, um den bleiernen Hut stets kühl zu erhalten und ihn vor dem Einsenken in Folge der grossen Hitze der kochenden Schwefelsäure zu bewahren, er mit einer cylindrischen Wandung umgeben war, wodurch der Hut selbst eine Art Abdampfpfanne bildete, die, stets mit Kammersäure gefüllt, den doppelten Zweck der Kühlung und der Abdampfung erzielen sollte.

Wie sich schon aus der Beschreibung des Apparates entnehmen lässt, bezweckt die Construktion desselben: 1) Verminderung der Kosten für einen Concentrirkessel von gleichen oder grösseren Dimensionen [1]; 2) Förderung der Concentration, indem sich der grösste Theil des Wassergehaltes schon am Hute condensirt und an seiner steilen innern Fläche nach dem Wasserverschluss abgeleitet wird; 3) dass die Platinschale zum Zwecke des Reinigens und etwaigen Ausbesserns durch Wegnehmen des Hutes leichter zugänglich ist.

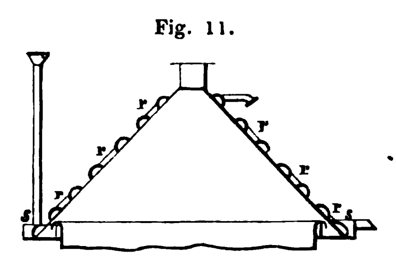
Was nun die Ergebnisse der in Griesheim mit dem Apparate angestellten Versuche betrifft, so erreichte derselbe bei einem Steinkohlenverbrauch von 10 Pfd. per Centner der Produktion von 48 bis 50 Centner Säure in 24 Stunden, oder eben so viel als eine gleich grosse Platinblase; die Säure war gut 66° B. stark, von untadelhafter Qualität und konnte man sie sogleich in die Ballons laufen lassen. Allein schon nach 14 Tagen zeigten sich Umstände an dem bleiernen Hute, welche eine Aenderung desselben erforderlich machten, indem durch die strahlende Hitze der Schwefelsäure von innen, vermehrt durch den Druck der auf der Hutfläche lastenden Kühlflüssigkeit, dieselbe sich zu senken begann; ebenso veranlasste das Gewicht und das

---

1) Der in Griesheim aufgestellt gewesene Apparat für eine Produktion von circa 50 Centner Säure kostete incl. Kühlheber, Kühltopf, Schwimmer und Zubehör, Fracht und Zoll eingerechnet, nur 9816 fl. S.W. Der bleierne Hut wurde in der Fabrik selbst angefertigt.

feste Aufsitzen des Hutes in der allzu dünnen Platinrinne eine Verstopfung in dem richtigen Abfluss der Condenssäure und eine Aufbiegung des Platins, wodurch eine Unterbrechung dieser ersten Operation geboten war; um diesem Umstande abzuhelfen, wurde die oben bemerkte Wandung um den Hut beseitigt und derselbe oben und unten mit Bleiröhren belegt, die mittelst einer Anzahl Verbindungsröhren mit einander communicirten, wie solches aus Fig. 11 zu ersehen ist; durch diese Röhrenverbindung, welche überall die Hutfläche direct berührte, war bezweckt, während des Ganges des Apparats von unten nach oben stets kaltes Wasser circuliren zu lassen; ausserdem wurde der Hut auf geeignete Weise mit überbleitem Eisenwerk und Haken versehen, um ihn mittelst Ketten und einer Hebevorrichtung so über dem Wasserverschluss aufzuhängen, dass er nicht mehr mit seinem vollen Gewichte denselben belasten und den Abfluss der Condenssäure verhindern konnte. Ein Versuch, die Kühlung der äusseren Hutfläche ganz wegzulassen, ergab kein günstiges Resultat, indem bei einer stattgefundenen wie immerhin möglichen Ueberhitzung der Schwefel-

Fig. 11.



säure das Blei stark angegriffen wurde, ein Umstand, der allerdings eine baldige und vielleicht plötzliche Zerstörung des Hutes veranlassen könnte; jedoch haben alle späteren Untersuchungen, nachdem der Hut mit der oben beschriebenen Kühlvorrichtung versehen worden, ergeben, dass nur ein geringes Angreifen des Bleies durch die Säure stattgefunden hat. Nachdem so der Apparat längere Zeit unausgesetzt und mit besserem Erfolg im Gange erhalten wurde, musste leider die Fortsetzung des Versuches damit eingestellt werden, indem sowol der obere umgebogene Rand der Platinschale als auch die Platinrinne, welche beide von Anfang zu niedrig und viel zu leicht gearbeitet waren, vollständig defekt geworden.

Den vielfältigen Erfahrungen bei diesem Versuche zufolge dürfte nach der Ansicht des Herrn Director Baist an der vortheilhaften Verwendbarkeit des Apparates nicht zu zweifeln sein; die ganze Schwierigkeit liegt hauptsächlich in einer geeigneten Construktion und Kühlung des bleiernen Hutes, um ihn vor dem Einsenken und dem

Angriff, welchen eine überhitzte Säure veranlassen könnte, sicher zu bewahren; ebenso bedarf es einer Eisenverbindung auf dem Hute und einer sorgfältigen Aufhängevorrichtung, um ihn gleich wie an einem Krahnen bequem zu heben und zu senken, damit seine Belastung des Wasserverschlusses vermindert wird. Der letztere muss mit der nach der Platinschale gerichteten Seite hoch genug unter deren wenigstens $1^1/_2$ zöllige Randumbiegung reichen und nach der Aussenseite einen ungehinderten und raschen Ablauf der Condenssäure gestatten, weshalb es zweckmässig sein möchte, der Rinnenfläche eine Neigung nach aussen zu geben; auch müssten auf der letzteren Erhöhungen angebracht sein, worauf sich der untere Rand des Hutes stützt, um ein Ansammeln von Sätzen hinter demselben zu vermeiden, welches das Abfliessen der Condenssäure nach aussen hindert.

Dem Verfasser ist die Anwendung eines bleiernen Hutes bei Säureconcentrirkesseln von Gusseisen, selbst ohne alle Kühlung, nichts Neues; ein solcher befand sich lange Zeit unter seinen Augen in der Scheideanstalt zu Frankfurt, und ist noch einer in der königlichen Münze zu München stets im Betrieb; allein bei diesen in der Regel 3 Zoll dicken Kesseln ist eine solche Ueberhitzung der Säure wie bei einer dünnen Platinschale nicht so leicht zu besorgen, obwol auch hier ein zeitweiliges Senken und selbst Angreifen des Bleies bei mangelnder Kühlung nicht zu verkennen war. Seine Ansicht über die Verbesserung an dem bleiernen Hute zu dem Matthey'schen Apparat aussprechend, sagt der Verf., so wäre es die Aufgabe eines geschickten Bleiarbeiters, auf dem möglichst spitzen Hute Fig. 11 äusserlich eine geschlossene terrassen- oder schneckenförmige Wassercirculation *r* von mässig starkem Blei aufzulöthen, durch welche während des Betriebes beständig kaltes Wasser von unten nach oben geleitet würde, so dass eine ununterbrochene directe Abkühlung der Hutfläche stattfände. Obwol eine bequeme und solide Aufhängevorrichtung stets nothwendig sein wird, möchte die angedeutete Kühlung doch völlig geeignet sein, den bleiernen Hut vor jedem Senken oder Angreifen durch die Säuredämpfe zu bewahren, abgesehen davon, dass auf diese Weise die Condensation dieser Dämpfe an der inneren Hutfläche eine weit vollständigere sein muss; auch möchte dann gewiss die den Wasserverschluss bildende Platinrinne gespart werden können; eine Rinne von starkem Blei wird genügen, weil sie, wie die darin sich sammelnde Condensflüssigkeit, durch die an der Basis *s* des Hutes beginnende kalte Wassercirculation eine starke Abkühlung erfährt.

Auch an der gewöhnlichen Platinblase, die zur Concentration der Schwefelsäure angewendet wird, ist von Johnson, Matthey & Comp. eine Verbesserung angebracht worden, in einer Vorrichtung im Innern der Blase bestehend, wodurch die an den Seiten-

wänden sich verdichtenden Flüssigkeiten, anstatt in die concentrirte Säure zurückzufliessen, nach aussen abgeleitet werden, wodurch die Concentration beschleunigt wird. Eine solche Blase, bis an den Rand 300 Liter fassend, liefert in 24 Stunden 60—70 Ctr. Schwefelsäure von 66° B. und kostet nebst Zubehör 44,000 Frcs. (= 20,530 Fl. s. W. = 11,732 Thlr.).

Mit Beziehung auf die Arbeiten von Bussy und Buignet[1] und Buchner[2] über die Reinigung der Schwefelsäure sind im Laufe des Jahres 1865 mehrere Notizen und Vorschläge veröffentlicht worden. So bestätigt Maxwell[3] die Angaben von Bussy und Buignet und giebt zur Reinigung der Schwefelsäure die [im vorigen Jahresberichte[4]] unter dem Namen Lyte veröffentlichte Vorschrift des Reinigens mittelst Oxalsäure. Kupferschläger[5] (Professor an der Universität Lüttich) macht bekannt, dass die von Buchner publicirte Methode des Reinigens der Schwefelsäure mittelst schwefliger Säure die Arsensäure und die Selensäure zu arseniger Säure und seleniger Säure zu reduciren, im Princip bereits 1845 von ihm veröffentlicht worden sei. Nur wendet Buchner zur Beseitigung der arsenigen Säure salzsaures Gas, Kupferschläger Schwefelwasserstoffgas an. Handelt es sich um die Darstellung von arsenfreier Salzsäure, so schlägt H. Schwarz[6] vor, die Schwefelsäure selbst vorher dadurch von Arsen zu befreien, dass man dieselbe mit 1 Proc. Kochsalz und 0,25 Proc. Kohlenstaub längere Zeit in einem offenen Gefässe unter einem gut ziehenden Schornsteine erhitzt.

Dietzenbacher[7] constatirte die Gegenwart von wasserfreiem schwefelsaurem Natron in der rauchenden Schwefelsäure, durch Fällen dieses Salzes a) mit siedender Salpetersäure, b) durch einen Chlorgasstrom (in beiden Fällen schieden sich nach einigen Tagen Krystalle ab), c) durch Königswasser (wodurch die Krystallabscheidung sofort erfolgte), d) durch Aether (sofortige Abscheidung von verworrenen Krystallen), e) durch Alkohol (gleiche Erscheinung), f) durch Wasser (Krystallabsatz nach einigen Tagen). Es lässt sich daraus schliessen, dass das schwefelsaure Natron das Löslich-

---

1) Jahresbericht 1864 p. 159.
2) Jahresbericht 1864 p. 161.
3) Maxwell, Chemic. News 1864 IX p. 98; Polyt. Centralbl. 1865 p. 281 und 1081.
4) Jahresbericht 1864 p. 163.
5) Kupferschläger, Bullet. de la société chim. 1864 II p. 402.
6) H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 7; Dingl. Journ. CLXXVI p. 126.
7) Dietzenbacher, Compt. rend. LXI p. 126; Bullet. de la société chim. 1865, II Septbr. p. 200.

keitsmaximum in der rauchenden Schwefelsäure (die man in Frankreich durch Erhitzen von zweifach schwefelsaurem Natron darstellt) besitzt.

A. Vogel[1]) wendet zur *Auffindung der Salpetersäure* in concentrirter Schwefelsäure eine mit Eisenvitriol gesättigte Nordhäuser Schwefelsäure [welche, sagt der Verf., wie bekannt, *keine Spur* von Salpetersäure enthält[2])] an. Man setzt zu 10 Kubikcentim. der zu untersuchenden englischen Schwefelsäure 5 Kubikcentim. der Eisenvitriollösung; bei Gegenwart der geringsten Spur färbt sich die ganze Flüssigkeit sogleich violettroth.

V. Harcourt[3]) hat gefunden, dass eine Lösung von schwefliger Säure in Wasser an der Luft sehr rasch in Schwefelsäure übergeht, wenn man eine geringe Menge *Manganvitriol* zusetzt.

Kolb[4]) (Fabrikdirector in Amiens) hat (zum Zweck der Erlangung der Doctorwürde) eine Dissertation über die Schwefelsäurefabrikation (in theoretischer und praktischer Hinsicht), ferner über die Volumenveränderungen, welche die Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser zeigen, der Pariser *Faculté ès sciences* vorgelegt.

Selen.

R. Böttger[5]) beschreibt eine einfache Methode der Gewinnung von Selen aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabriken[6]). Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen von Bleikammerschlamm auf Thallium aus Schwefelsäure-Fabriken, die statt des Schwefels Pyrite, Kupferkies und Blende verarbeiten, fand derselbe mehrere Sorten, welche schon durch ihr Aeusseres, insbesondere durch ihre röthliche Farbennüance, vermuthen liessen, dass sie nicht unbedeutend selenhaltig seien. Er bestrebte sich daher, ein Verfahren ausfindig zu machen, das, wegen seiner bisherigen sehr umständlichen

---

1) A. Vogel, Buchner's Repertor. XIV p. 433.

2) So bestimmt ist dies nicht anzunehmen, da die rauchende Schwefelsäure gegenwärtig häufig dadurch dargestellt wird, dass man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure (aus schwefelsaurem Eisenoxyd) von *englischer* Schwefelsäure absorbiren lässt. (D. Red.)

3) V. Harcourt, Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 27; Polyt. Centralblatt 1865 p. 1022.

4) Kolb, Etude de la fabrication de l'acide sulfurique considerée au point de vue théorique et pratique etc. 1865.

5) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1865 p. 129; Journ. f. prakt. Chemie XCIV p. 439; Dingl. Journ. CLXXVI p. 405; Polyt. Centralbl. 1865 p. 954.

6) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 177 u. 178; 1862 p. 201.

Gewinnungsweise noch immer sehr hoch im Preise stehende Selen auf eine wo möglich einfachere und ökonomischere Weise aus jenem Schlamme abzuscheiden. Es ist ihm dies gelungen durch Benutzung der bekannten Eigenschaft des neutralen schwefligsauren Natrons, Selen mit grosser Leichtigkeit aufzulösen. Unbedingt nothwendig erscheint es jedoch hierbei, dass der fragliche Schlamm zuvor erst durch öfteres Auswaschen mit Wasser seines überschüssigen Säuregehaltes beraubt werde. Kocht man dann solchen (dem grössten Theile nach gewöhnlich aus Bleisulfat, freiem Schwefel, arseniger Säure u. s. w. bestehenden) nur noch schwach sauer reagirenden Schlamm mit einer concentrirten Lösung von *neutralem schwefligsaurem Natron* anhaltend, bis derselbe (in Folge der Bildung von unterschwefligsaurem Natron, resp. dessen gleichzeitiger Zersetzung) eine, seines Bleigehaltes wegen schwarze Farbe angenommen, bringt hierauf das Ganze auf ein doppeltes Papierfilter, und lässt das Filtrat tropfenweise in ein untergestelltes, mit verdünnter Salzsäure gefülltes Gefäss einfallen, so sieht man das Selen sofort in zinnoberrothen dicken Flocken sich abscheiden, die, falls ihnen irgend noch etwas Fremdartiges anhängen sollte, leicht durch eine nochmalige ganz gleiche einfache Behandlungsweise vollkommen gereinigt werden können. Gehörig ausgetrocknet schrumpfen die ursprünglich schön roth aussehenden Flocken zu einer dichten schwärzlich braunen Masse zusammen, die sich durch ihren Schmelzpunkt, ihre Sublimirbarkeit und sonstigen Eigenschaften als reines Selen zu erkennen giebt. Der selenreichste Schlamm, welcher dem Verf. jemals vorgekommen, ist der aus der Fabrik des Herrn Fickentscher in Zwickau bei der Verarbeitung einer in dortiger Gegend vorkommenden Art schwarzer Blende in den Bleikammern sich massenhaft anhäufende Bodensatz.

Sodafabrikation.

C. Brunner[1]) modificirte das von R. Wagner[2]) in Vorschlag gebrachte Verfahren der Sodafabrikation (aus schwefelsaurem Natron und zweifach kohlensaurem Baryt) in folgender Weise: Bringt man eine Lösung von 1 Th. wasserfreiem Glaubersalz in 30 bis 40 Th. Wasser 2 Th. durch Fällung dargestellten kohlensauren Baryt und lässt durch die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren oder Schütteln einen mässigen Strom kohlensauren

1) C. Brunner, Dingl. Journ. CLXXVI p. 127; Polyt. Centralbl. 1865 p. 880; Chem. Centralbl. 1865 p. 571; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 196.

2) Jahresbericht 1857 p. 104; 1864 p. 166.

Gases streichen, so geschieht die Zersetzung in nicht langer Zeit (bei kleineren Mengen, von etwa einigen Grammen, in einer Stunde). Die vom entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung giebt mit Chlorbarium nicht die geringste Trübung; sie enthält nun zweifach-kohlensaures Natron nebst einer kleinen Menge zweifach-kohlensauren Baryts. Durch Kochen wird unter Entwickelung von Kohlensäure letzterer niedergeschlagen und durch Abdampfen der filtrirten Lösung zur Trockene vollkommen reines kohlensaures Natron erhalten, dessen Gewicht genau die theoretische Menge beträgt. Soll nun dieses Verfahren in technische Anwendung gebracht werden, so handelt es sich zunächst um eine möglichst billige Beschaffung von kohlensaurem Baryt. Dass diese nicht durch Niederschlagen eines aufgelösten Barytsalzes mit kohlensauren Alkalien geschehen kann, ist klar, wenn man bedenkt, dass, abgesehen von der Darstellung eines Barytsalzes, zur Fällung eines solchen ein gleiches Aequivalent kohlensaures Alkali nöthig wäre als das nachher darzustellende kohlensaure Natron beträgt. Selbst der geringere Werth der Potasche oder des auf verschiedene Weise als Nebenprodukt darstellbaren kohlensauren Ammoniaks dürfte keine günstige Berechnung geben. Unter diesen Umständen musste zunächst der natürlich vorkommende Witherit in Betracht gezogen werden. Eine Reihe von Versuchen ergab dem Verf. das Resultat, dass allerdings dieses Mineral unter folgenden zwei Bedingungen geeignet ist: 1) dasselbe muss in möglichst fein gemahlenem, am besten geschlämmtem Zustande angewendet werden [1]; 2) es muss ein Ueberschuss desselben, d. h. etwa die doppelte Menge als von künstlichem Salze, also beiläufig die vierfache Menge des (wasserfreien) Glaubersalzes genommen werden [2]. Der Grund dieses letzteren Umstandes ist ohne Zweifel die mechanische Beschaffenheit des Minerals, welches noch so fein gerieben doch immer noch compakter als das künstlich dargestellte Präparat ist. Es wurde versucht durch Vermengen desselben mit staubförmig zerriebenem Quarzsande eine grössere Zertheilung zu erlangen, allein der Erfolg blieb immer unsicher. Dass übrigens die Schwierigkeit nicht in der chemischen Natur des Minerals begründet ist, geht aus dem Umstande hervor, dass bei Anwendung desselben in hinreichender Menge die Wirkung erfolgt.

Da man nun in Ermangelung einer zum technischen Betriebe hin-

1) Die Arbeit des Mahlens und Schlämmens ist unnöthig, wenn man das Kohlensäuregas unter Druck einwirken lässt. Witherit in Stücken von Nussgrösse löst sich mit Leichtigkeit in kohlensäurehaltigem Wasser, wenn man einen Druck von 2—3 Atmosphären anwendet. W.

2) Meine Versuche (vergl. Jahresbericht 1864 p. 166) haben gezeigt, dass ein Ueberschuss von Barytcarbonat nicht nöthig ist, wenn man genau nach meinen Vorschlägen verfährt. W.



reichenden Menge des natürlichen Minerals auf den künstlich bereiteten kohlensauren Baryt angewiesen ist, so hat man sich — sagt der Verf. — nach einer im Grossen ausführbaren möglichst billigen Darstellung dieses Salzes umzusehen. Aus den angeführten Gründen dürften alle bisherigen Bereitungsmethoden kaum anwendbar sein. Dagegen scheint folgende unter günstigen Bedingungen hierzu geeignet: 100 Th. fein geriebener Schwerspath werden mit 20 Th. Kohlenpulver und 5 Th. Harz [1]) innig gemengt in einem Tiegel wenigstens eine Stunde lang stark geglüht. Nach dem Erkalten wird das erhaltene Produkt zerrieben und in einem verschliessbaren Gefässe mehrere Male mit kochendem Wasser ausgezogen. Sämmtliche Auszüge, nachdem sie jedesmal durch Decantiren von dem Rückstande getrennt worden, werden filtrirt und unter Umrühren mit einem Strome von kohlensaurem Gase behandelt, so lange bis keine Absorption des eintretenden Gases mehr bemerkbar ist oder eine kleine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit durch einströmende Kohlensäure nicht merklich getrübt wird. Durch diese Operation wird unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff der meiste Baryt als kohlensaurer niedergeschlagen. Durch Aufkochen der Flüssigkeit wird noch ein kleiner Antheil, der als zweifach-kohlensaurer Baryt in der Flüssigkeit enthalten war, nachträglich gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag enthält noch eine sehr kleine Menge Schwefelbarium. Diese Verunreinigung ist jedoch für die beabsichtigte Anwendung von keinem Belange, da bei gewöhnlicher Temperatur weder kohlensaures Natron noch Kohlensäure das Schwefelbarium zersetzen. Das mittelst dieses Präparates bereitete kohlensaure Natron giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen vollkommen weissen Niederschlag. Mit Salzsäure vermischt entwickelt es keine Spur von Schwefelwasserstoff. Nach diesem Verfahren wird man nahezu die Hälfte des angewandten Schwerspaths von kohlensaurem Baryt erhalten. Weniger zweckmässig zeigte sich die Methode, den Schwerspath mit dem Kohlenpulver durch Hülfe eines Bindemittels (Mehl oder Kleister) in Teigform anzukneten und diesen in kleine Stücke geformt nach dem Trocknen mit Kohlen geschichtet (ohne Anwendung eines Tiegels) zu glühen. Durch dieses Verfahren wird immer nur ein kleinerer Antheil des Schwerspaths zersetzt.

Durchgeht man nun schliesslich den ganzen Cyclus des neuen Verfahrens der Sodabereitung mit Einschluss der ursprünglichen Darstellung des Glaubersalzes, so haben wir Folgendes. Zuerst wird, wie dieses gegenwärtig wol meistens geschieht, das Kochsalz durch Behand-

1) Die Reduktion des Schwerspathpulvers zu Schwefelbarium geht am leichtesten vor sich, wenn man 1 Th. Schwerspath mit 3 Th. Theerasphalt (Asphaltpech) der Theerfarbenfabriken mengt und in gewöhnlicher Weise glüht. W.

lung mit Schwefelsäure in Glaubersalz verwandelt. Die hierbei frei werdende Salzsäure wird in einen mit kohlensaurem Kalk beschickten Behälter geleitet [1]), die hierdurch entwickelte Kohlensäure wird, gehörig gewaschen, in die mit kohlensaurem Baryt versetzte Auflösung von Glaubersalz geführt. Der entstandene schwefelsaure Baryt wird nach dem Abfiltriren des kohlensauren Natrons ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen mit Kohle wieder zersetzt, wobei zu bemerken, dass diese Zersetzung leichter und vollständiger erfolgt als diejenige des ursprünglichen Schwerspaths. Man sieht leicht ein, dass bei diesem Verfahren ausser der zur Zersetzung des Kochsalzes erforderlichen Schwefelsäure keine Materialien von belangreichem Werthe erforderlich sind. Das Feuermaterial, welches eher geringer als bei dem jetzt üblichen sein dürfte, möchte wohl das Wesentlichste betragen. Der kohlensaure Kalk mag kaum in Anschlag zu bringen sein, wird übrigens unter Umständen als Chlorcalcium, wenigstens theilweise, Anwendung finden können. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die durch Zersetzung des Kochsalzes erhaltene Salzsäure nicht hinreicht, um die entsprechende Menge von Kohlensäure zur Bildung von kohlensaurem Natron, welches zunächst als doppelt-kohlensaures Salz gebildet wird, zu erzeugen, dass also ausserdem eine gewisse Menge von Kohlensäure auf andere Art dargestellt werden muss, wozu jedoch die Technik Mittel genug besitzt.

Frägt man jetzt nach dem ökonomischen Werthe dieser Methode im Vergleich mit der bisher üblichen, so dürfte es unmöglich sein, eine allgemein passende Antwort zu ertheilen. Es hängt dieses wie alle chemischen Fabrikationen von mancherlei Umständen ab. Da wo Witherit in Masse zur Hand ist, wird ohne Zweifel dessen Verwendung das vortheilhafteste Resultat liefern. Da wo dieses nicht der Fall ist, muss der Werth des Feuermaterials sowie derjenige des Schwerspaths, der jedoch grösstentheils wieder gewonnen wird, in Anschlag gebracht werden. Jedenfalls wird durch dieses Verfahren ein altes in mehreren Beziehungen höchst lästiges durch ein leichteres rationelleres ersetzt. Eben so wie schwefelsaures Natron können auch schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt und Kohlensäure in kohlensaure

---

1) Dieses Verfahren muss ich als „unmöglich" bezeichnen. Die Zeiten sind längst vorbei, wo die Salzsäureerzeugung für den chemischen Fabrikanten eine Quelle von Unannehmlichkeiten war und er die Salzsäure um jeden Preis zu beseitigen suchte. Seitdem die Salzsäure in der Hydrometallurgie, in den Bleichereien, zur Wiederbelebung der Knochenkohle etc. massenhaft verbraucht wird, sind viele Sodafabriken kaum im Stande, der Nachfrage nach Salzsäure zu genügen. Eine Umwandlung von Salzsäure in Chlorcalcium, blos aus Kohlensäure zu gewinnen, ist daher irrationell.

W.

Salze verwandelt werden, eine Umwandlung, die, was das schwefelsaure Kali aus den Stassfurter Carnalliten behufs dessen Umwandlung in Potasche betrifft, sicherlich beachtenswerth ist.

W. Reissig[1]) macht darauf aufmerksam, dass das gewässerte Schwefelnatrium ($NaS + 9HO$) zum Reinigen des Kohlengases in solchen Fällen dienen könne, wo das unreine Gas reichlichere Mengen von Kohlensäure führt. Das zerkleinerte Schwefelnatrium nimmt die Kohlensäure auf, welches dadurch ein gleiches Volumen Schwefelwasserstoff entbindet, der so leicht mit Laming'scher Masse entfernt werden kann. Es wäre mithin die Möglichkeit gegeben, kohlensaures Natron neben der Reinigung des Leuchtgases zu erhalten.

Ueber das von Thibierge[2]) (in Versailles) vorgeschlagene Verfahren der Sodafabrikation gehen uns durch die Güte des Herrn Prof. J. Nicklès[3]) folgende Notizen zu: Wenngleich das Princip des neuen Verfahrens auf eins hinauskommt mit einem der 1792 vom Wohlfahrtsausschuss in Paris probirten Verfahren[4]), so sind doch die Mischungsverhältnisse verschieden und die Ausbeute an Sulfat nach der Methode von Thibierge eine grössere:

	Verfahren von 1792.	Methode von Thibierge.
Torf	300	300
Pyrit	100	300
Kochsalz	65	65
Ausbeute an Sulfat	70	162

Mit reinem Schwefeleisen stellte sich als das günstigste Verhältniss heraus 1000 Th. Torf, 500 Th. Schwefeleisen, 200 Th. Kochsalz.

Chr. Voit[5]) beschreibt die Fabrikation von Soda aus Kryolith in einer populär gehaltenen (und gut geschriebenen) Abhandlung.

Wie der Red. des *Chemical News*[6]) mitgetheilt wird, hat die nordamerikanische Gesellschaft für Kryolithindustrie sich contraktlich verpflichtet, im Jahre 1866 11,000 Tonnen (= 220,000 Ctr.) Kryolith (d. i. die Hälfte oder $^2/_3$ der Gesammtausbeute in Grönland) zu nehmen. Die Verwendung des Natronaluminates zur Seifenfabrikation sei im Zunehmen begriffen.

---

1) W. Reissig, Journal für Gasbeleuchtung 1865 p. 367.
2) Jahresbericht 1863 p. 233.
3) Notizen durch Prof. Nicklès.
4) J. Dumas, Handbuch der angewandten Chemie Bd. II p. 489.
5) Chr. Voit, Abhandlungen der naturhistorischen Gesellschaft zu Nürnberg 1864 Bd. III p. 24—29.
6) Chemical News 1866, Jan. 5, XIII p. 11.

R. Wagner[1]) bespricht die Anwendbarkeit des Bauxits[2]) zur Sodafabrikation (siehe unter *Alaun*).

A. G. Hunter[3]) liess sich in England zwei Patente ertheilen auf die Darstellung von Aetznatron (und Aetzkali). Nach dem *einen* werden die Sulfate mit Aetzkalk gemischt und das Gemisch einem hohen Druck unterworfen, nach dem *andern* — Sulfat mit Aetzbaryt[4]) zersetzt.

C. Fr. Rammelsberg[5]) fand Vanadinverbindungen in der Sodalauge und ein neues Natronphosphat von der Formel $PO_5, 3NaO + 20HO$.

R. Temple[6]) berichtet über die Sodaseen in Ungarn, ohne jedoch Neues zu bringen. Nach ihm beträgt die jährliche Produktion an Soda 8000—9000 Ctr.

Prinz zu Schoenaich-Carolath[7]) (in Dortmund) macht auf die grossen Vortheile der Fabrikation von Glaubersalz[8]) aus den Stassfurter kieserithaltigen Steinsalzen und den Rückständen der Kalisalzfabriken unter alleiniger *Benutzung der Winterkälte* aufmerksam. Die von dem Verf. angestellten Versuche und Berechnungen ergaben ein äusserst günstiges Resultat, welches die Besitzer von Kalisalzfabriken in Stassfurt ermuntern sollte, die ihnen jetzt nur zur Last daliegenden Rückstände in rationeller Weise zu verwerthen, um so mehr, als gewiss der Markt für Glaubersalz zur Sodafabrikation ein ungleich gesicherterer ist, als für Chlorkalium, dessen Verwendung in der Technik noch eine verhältnissmässig beschränkte ist, wie die neuerdings eingetretene Ueberproduktion der Stassfurter Kalisalzfabriken beweist[9]).

---

1) R. Wagner, Monit. scientif. 1865; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 68; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 113 und 125; im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 264.

2) Jahresbericht 1864 p. 21, 22, 168, 173 und 272.

3) A. G. Hunter, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 248 und 488.

4) Jahresbericht 1857 p. 103; 1863 p. 232; 1864 p. 164.

5) C. Fr. Rammelsberg, Berlin. Akad. Berichte 1864 p. 680; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 192; Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 237; Chem. Centralbl. 1865 p. 180; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1081.

6) R. Temple, Jahrbuch der Wetterauer Gesellschaft, Hanau 1864 p. 95; Neues Jahrbuch für Mineralogie 1865 5. Heft p. 629.

7) Prinz zu Schoenaich-Carolath, Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1865 p. 1—12.

8) Vergl. Clemm's Abhandlung, Jahresbericht 1864 p. 256.

9) Vergl. dagegen Michel's Schilderung der Stassfurter Glaubersalzfabrikation unter *Kalisalze*.

E. Kopp[1]) veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über die Verwerthung der Rückstände von der Soda- und Chlorkalkfabrikation[2]). In der chemischen Fabrikindustrie, die auf die Fabrikation von Schwefelsäure, Sulfat, Aetznatron, Soda und Chlorkalk basirt ist, nimmt die Frage über die Verwerthung der Rückstände einen hohen Rang ein. Findet, wie es häufig der Fall ist, alle Salzsäure zur Chlorkalkfabrikation Verwendung, so repräsentiren diese Rückstände tausende von Litern saurer Lösungen von Mangan- und Eisenchlorür und tausende von Kilogrammen eines Gemenges von Schwefelcalcium, Kalk und kohlensaurem Kalk. An Vorschlägen zur Beseitigung dieser Rückstände hat es nicht gefehlt, aber selbst bei den besten derselben konnte immer nur ein sehr kleiner Bruchtheil der Rückstände entfernt und verwerthet werden. Namentlich gilt dies von den Sodarückständen, die man mit Salzsäure behandeln soll, um neutrales und unschädliches Chlorcalcium zu erhalten, während der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff durch Verbrennen in schweflige Säure übergeführt wurde, die zur Schwefelsäurefabrikation Verwendung fand. Dem Manne von Fach ist es einleuchtend, dass man nach diesem Verfahren, selbst wenn man alle in der Fabrik gewonnene Salzsäure dazu verwendet, nur etwa die Hälfte der Sodarückstände in dieser Weise behandeln kann, da die Rückstände keineswegs reines Schwefelcalcium sind, sondern ausserdem Aetzkalk und grosse Mengen von kohlensaurem Kalk enthalten. Diese beiden Substanzen erheischen aber mindestens zu ihrer Zersetzung ebenso viel Salzsäure als das Schwefelcalcium, so dass zum vollständigen Zerlegen der Sodarückstände im günstigsten Falle das doppelte der in der Fabrik producirten Salzsäuremenge erforderlich sein wird. Eine Lösung des Problems in dieser Richtung ist mithin nicht möglich.

Bei seinen, im Folgenden zu beschreibenden Versuchen, war der Verf. bemüht, bei praktischen und vom finanziellen Standpunkte aus realisirbaren Vorschlägen zu bleiben, was er dadurch zu erreichen suchte, dass er die eine Art Rückstände durch die einer anderen Art denaturirt und zugleich verwerthbare Produkte erhält, deren Werth die Arbeitskosten compensirt oder selbst übertrifft.

1) *Auffangen der Chlorrückstände.* Das Chlor wird in den Chlorkalkfabriken gewöhnlich in grossen Kolben aus Steinzeug oder in steinernen Cisternen dargestellt, die von aussen durch Dampf erhitzt

1) E. Kopp, Bullet. de la société chim. 1865 II p. 335 und 440; im Auszuge Compt. rend. LXI p. 560; Monit. scientif. 1865 p. 961; Chemic. News 1866 Nr. 320 p. 27; Nr. 321 p. 40; Polyt. Centralbl. 1866 p. 52.

2) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 60; 1856 p. 70; 1859 p. 158; 1860 p. 182; 1861 p. 172; 1862 p. 256; 1863 p. 246. (Siehe ferner A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 32, 36.)

werden, indem man Salzsäure auf Braunstein einwirken lässt. Nach beendigter Chlorentwicklung leitet man die flüssigen Rückstände noch heiss durch Rinnen in ein steinernes Reservoir oder in ein grosses Fass von 5—10 Hektoliter Capacität. Die Rückstände bestehen aus festen Substanzen (unzersetztem Braunstein, schwefelsaurem Baryt, Sand, Thon etc.) und einer Flüssigkeit von etwa 32° B.; die Analyse einer Probe aus der chemischen Fabrik in Dieuze ergab

Manganchlorür	24,70
Eisenchlorid	2,50
Chlorbarium	1,30
Freies Chlor	0,07
Freie Salzsäure	3,60
Wasser	67,83
	100,00

2) *Entchlorung der Chlorrückstände.* Zuerst hat man das freie Chlor zu entfernen und das Eisenchlorid in Chlorür überzuführen, zu welchem Behufe man portionenweise Sodarückstände (Aescher) einträgt, bis die Flüssigkeit ihre gelbliche Färbung verloren hat und fast farblos geworden ist. Trägt man den Aescher allmählig und in kleinen Mengen auf einmal ein, so lässt sich die Schwefelwasserstoffentwickelung fast gänzlich umgehen. Der durch die Reduktion des Eisenchlorids durch den Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Schwefel setzt sich in grossen Flocken auf dem Boden des Reservoirs ab und nach Verlauf von 6 Stunden kann die darüber stehende klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgezogen werden. Der in Form eines ziemlich flüssigen Breies zurückbleibende Schwefel wird in grosse Kästen mit doppeltem Boden, auf deren oberem durchlöcherten Boden Sackleinwand ausgebreitet wurde, zum Abtropfen und Auswaschen gebracht. Der oberflächlich ausgewaschene Schwefel wird entweder eingesumpft oder vollständig ausgewaschen und getrocknet. Nach W. Hofmann können 10,000 Liter Chlorrückstände 36 Kilogr. reinen Schwefel liefern.

3) *Sättigen der sauern Flüssigkeit.* Die von dem Schwefelabsatz abgezogene Flüssigkeit enthält ausser freier Salzsäure, Manganchlorür, Eisenchlorür, Chlorbarium, Chlorcalcium etc. Sie wird mit Sodaäscher fast vollständig neutralisirt. Das sich dabei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird mit Wasser oder einer Lösung von Calciumpolysulfuret gewaschen und dadurch von der Kohlensäure befreit, und geht dann in den Brenner, um entweder zu Wasser und Schwefel[1]) oder zu

1) Der von Favre herrührende Vorschlag der partiellen Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Wasser und Schwefel bietet, wie J. Nicklès (Rapports sur la fabrique de produits chim. de Dieuze 1865 p. 19) bemerkt, in der Praxis die grössten Schwierigkeiten. Ebenso verhält es sich mit der

Wasser und schwefliger Säure oxydirt zu werden. Auf 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas entwickelt sich, wie directe Versuche gelehrt haben, 1 Vol. Kohlensäuregas. Der Verf. beschreibt den zur Schwefelwasserstoffentwicklung und zum Verbrennen dieses Gases angewendeten Apparat ausführlichst.

Die neutrale Flüssigkeit, welche Manganchlorür, Eisenchlorür und Chlorcalcium enthält, lässt man entweder sofort weglaufen oder bringt sie vorher mit Grus von Kalkhydrat zusammen, um sie absolut neutral und unschädlich für die Vegetation zu machen. Falls man die Flüssigkeit aus Gründen nicht wegfliessen lassen könnte, so muss man zum Denaturiren oder zur vollständigen Zersetzung derselben greifen. Eine gewisse Menge der Lösung könnte man durch verlorene Wärme in eisernen Pfannen abdampfen und dann in einem Flammofen bis zur Trockne, ja selbst bis zum Schmelzen bringen. Das Produkt, ein Gemenge von Chlormangan und Chlorcalcium mit Eisenoxyd liesse sich als Zuschlag beim Eisen- oder Stahlpuddeln oder auch in Hohöfen, namentlich in solchen Fällen anwenden, wo unreine Erze zu verhütten sind und nur geringes Roheisen producirt wird. Das Mangan- und Eisenoxyd kann aus der Flüssigkeit auch durch Kalk, oder vortheilhafter durch Sodaäscher gefällt werden.

Der Verf. geht nun zur *Verwerthung der Sodarückstände ohne Mitwirkung der Chlorrückstände* über. Die Sodarückstände, die in den Sodafabriken mit der Zeit wahre Hügel bilden, sind, was die gasförmigen Exhalationen betrifft, weder in hygienischer Hinsicht, noch in anderer Weise schädlich oder unbequem. Bei trockener Witterung sind sie absolut geruchlos und nur bei feuchtem und nebeligem Wetter bemerkt man einen äusserst schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, der aber nicht als nachtheilig bezeichnet werden kann. Etwas anderes ist es dagegen mit der Drainflüssigkeit, die unablässig aus dem Fusse des Haufens rinnt. Sie ist gelb, stark alkalisch, reich an Schwefel (Calcium- und Natriumpolysulfuret), entwickelt an der Luft, noch mehr aber beim Zusammenbringen mit sauren Flüssigkeiten, einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff und tödtet die Fische des Flusses in welchen sie läuft. Die Klagen der Uferbewohner sind demnach völlig berechtigt. Wird eine grosse Menge Kalkäscher mehrere Jahre lang sich selbst überlassen, so erleidet er eine allmähliche aber vollständige Umwandlung; das ablaufende Drainwasser ist nicht mehr gelb und alkalisch, sondern farblos, klar und stark gypshaltig. Die Farbe des

---

Verbrennung zu schwefliger Säure, da die entstandenen Verbrennungsprodukte — Wasser und schweflige Säure — die Verbrennung der Art hindern, dass die Schwefelwasserstoffflamme in kurzer Zeit erlischt.

(D. Red.)

Aeschers geht aus der ursprünglich grauschwarzen in eine gelblich weisse über und der Aescher selbst besteht endlich aus einem Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk mit Spuren von Natronsalzen, Eisenoxyd, Kieselerde, Thonerde u. s. w. und einer sehr geringen Menge von feinem Schwefel. In dieser Form bietet der Aescher ein vortreffliches Mittel zur Verbesserung kalkarmer Bodenarten dar [1]).

Um sich Rechenschaft über die chemischen Reaktionen und Umwandelungen in dem Sodaäscher bei Zutritt der Luft zu geben, wurden die Aescher in den verschiedenen Stadien der Zersetzung und Auslaugung untersucht. So zeigte der frische, aber gut ausgelaugte und abgetropfte Aescher (von Dieuze) so wie er aus den Auslaugebottichen kommt, nach W. Hofmann folgende Zusammensetzung:

Wasser	35,7
Calciumoxysulfuret	34,5
Schwefelnatrium (unlösliches)	6,5
Kohlensauren Kalk	17,4
Thonerde	1,9
Eisenoxyd oder Schwefeleisen	1,7
Schwefelsaures Natron	1,7
Chlornatrium	0,1
In Salzsäure unlöslicher Rückstand	3,5
	103,0

Es wurden ferner zahlreiche Proben von Sodaäscher, sowol im Laboratorium durch Auslaugung von Rohsoda mit destillirtem Wasser bei möglichstem Abschluss der Luft, dargestellt, als auch aus der Fabrik analysirt. In beiden Fällen wurde das Produkt nach dem Auswaschen nur abtropfen gelassen, aber nicht getrocknet. Das mittlere Resultat der Analysen war folgendes:

	Sodarückstände	
	im Laboratorium dargestellt.	aus der Fabrik.
Natrium	1,70	3,53
Calcium	25,60	24,80
Magnesium	0,40	0,40
Eisen	1,70	1,60
Schwefel	12,00	11,67
Kohle / Kokes	1,80	1,87
Kohlensäure	6,00	6,33
Verbundene Kieselsäure	3,30	2,47
„ Thonerde	0,80	0,90
Sand, Ofenmasse	2,00	2,00
Wasser	36,70	36,23
Sauerstoff, Combinationswasser u. Verlust (Chlor)	8,00	8,20
	100,00	100,00

1) Vergl. in Hinsicht auf die Verwerthung der oxydirten Rückstände

Begreiflich bieten die im Laboratorium dargestellten Rückstände die grösste Garantie für die Genauigkeit; es wurde daher aus der Analyse derselben das Verhältniss zwischen dem Aetzkalk und dem Schwefelcalcium berechnet, wobei der Verf. zu dem Schlusse kommt, dass die von Dumas seiner Zeit angegebene Formel $CaO + 2CaS$ (und nicht die von Unger aufgestellte $CaO, 3CaS$) der Wahrheit am nächsten komme. Gruppirt man die bei der Analyse gefundenen Körper zu Verbindungen, so kommt man zu folgendem Resultat:

Schwefelnatrium	2,880
Schwefeleisen	2,670
Schwefelcalcium	22,162
Aetzkalk	8,588
Kohlensaurer Kalk	13,636
Kieselsaurer Kalk	5,680
Thonsaure Magnesia	1,466
Kohle und Kokes	1,800
Sand etc.	2,000
Wasser	36,700
Gebundenes Wasser und Verlust	2,418
	100,000

Den Einflüssen der atmosphärischen Luft ausgesetzt, erleidet der Sodaäscher, wenn die Oxydation bei *kalter und feuchter Witterung* erfolgt, folgende Veränderungen. Zunächst äussert sich der Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs durch eine Farbenwandelung des Aeschers, in deren Folge die dunkelgraue und fast schwarze Farbe in eine hellgelbe übergeht. Sie ist durch die Oxydation des Schwefeleisens bedingt, welches zu Eisenoxydhydrat und freiem Schwefel umgewandelt wird:

$$2FeS + 3O = Fe_2O_3 + 2S.$$

Ausserdem können auch kleine Mengen von Eisenvitriol und von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd sich bilden, beide Salze werden aber sofort durch den vorhandenen Kalk, Natron und selbst durch die anwesenden Schwefelmetalle zerlegt. Durch die Oxydation des Schwefeleisens wird das Schwefelnatrium frei, welches vorher mit dem Schwefeleisen verbunden war; dadurch wird die Oxydation des Schwefelnatriums befördert. Dasselbe ist auch mit dem vorhandenen Schwefelcalcium der Fall. Das Natrium und das Calcium dieser Verbindungen geht zum Theil in Aetzkalk und Aetznatron über, welche darauf Kohlensäure aus der Luft aufnehmen und in Carbonate übergehen. Der mit dem Calcium und dem Natrium verbunden gewesene Schwefel geht an den unzersetzt gebliebenen Antheil des Schwefel-

der Sodafabrikation als Düngermaterial Ward's Vorschläge in A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1863 p. 33; ferner J. Nicklès, Rapport sur la fabrique de produits chim. de Dieuze, Nancy 1865 p. 29.

calciums und Schwefelnatriums und bildet damit Bisulfuret. Durch Oxydation des letzteren bilden sich unterschwefligsaure Salze. Das Natronsalz ist ziemlich stabil und verändert sich nicht, so lange die Temperatur des in Oxydation begriffenen Aeschers sich nicht wesentlich erhöht. Anders ist es mit dem unterschwefligsauren Kalk, der so zu sagen nur eine ephemere Existenz hat und nach einiger Zeit vollständig in ein Gemenge von schwefligsaurem Kalk und Schwefel übergegangen ist, nach der Gleichung

$$CaO,S_2O_2 + 6HO = (CaO,SO_2 + 5HO) + S + HO.$$

Der so entstandene schwefligsaure Kalk geht aber sofort durch Sauerstoffaufnahme in Gyps über:

$$(CaO,SO_2, + 5HO) + O = (CaO,SO_3 + 2HO) + 3HO.$$

Der grösste Theil des Gypses bleibt unverändert, ein kleiner Theil davon aber setzt sich mit dem (durch partielle Oxydation des Schwefelnatriums entstandenen) kohlensauren Natron in kohlensauren Kalk und in schwefelsaures Natron um, welches auf den Aescherhaufen weisse Efflorescenzen bildet. Der von dem unterschwefligsauren Kalk herrührende Schwefel löst sich in dem Calcium- und Natriumbisulfuret auf und bildet damit Polysulfurete, deren Gegenwart sich häufig durch die gelbrothe Färbung der ablaufenden Drainwässer zu erkennen giebt. Die Polysulfurete können unter der fortgesetzten Einwirkung der Luft in unterschwefligsaure Salze übergehen, die sich später wieder in schwefelsauren Kalk und in Schwefel umsetzen. Endlich kann auch unter den abwechselnden Einflüssen von Wasser und der austrocknenden Atmosphäre durch doppelte Zersetzung aus unterschwefligsaurem Kalk und schwefelsaurem Natron Gyps und unterschwefligsaures Natron sich bilden.

Es kommt zuweilen vor, namentlich in der wärmsten Jahreszeit, dass die *Oxydation des Aeschers* mit solcher Heftigkeit vor sich geht, dass die Temperatur bis zum Glühen sich steigert, die Masse sich entzündet und unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure verbrennt. Letztere ist Produkt theils der Oxydation der vorhandenen Polysulfurete und des Schwefeleisens, theils der Zersetzung der unterschwefligsauren Salze. War die Verbrennung des Haufens vollständig erfolgt, so besteht der Aescher aus Gyps, kohlensaurem Kalk, etwas Aetzkalk, schwefelsaurem Natron und Thonerde- und Kalksilicaten.

Verwerthung der Sodarückstände, welche der Luft ausgesetzt waren. Der vollständig oxydirte feste Rückstand bietet, wie bereits oben bemerkt, ein vortreffliches Mittel zur Bodenverbesserung. Dasselbe lässt sich ebenfalls von dem unvollständig oxydirten Aescher sagen, weil er im Gemisch mit Ackererde in kurzer Zeit vollständig oxydirt wird. Nicht

so leicht ist die aus den Aescherhaufen ablaufende gelbe Flüssigkeit zu beseitigen, welche wesentlich eine concentrirte Lösung ist von Calcium- und Natriumpolysulfuret, unterschwefligsauren Salzen, Gyps, Kochsalzen und Chlorcalcium. Bei *feuchter* Witterung, wo die Drainflüssigkeit in reichlicher Menge sich bildet, aber minder concentrirt ist, lässt sie sich durch Zersetzen mit *neutralen* Lösungen von Chlormangan und Chloreisen unschädlich machen (nicht aber durch die oben erwähnten sauren Chlorrückstände, weil in diesem Falle reichliche Schwefelwasserstoffgasentwickelung stattfindet); es bildet sich hierbei ein Niederschlag, bestehend aus Schwefeleisen, Schwefelmangan und freiem Schwefel, der nach dem Waschen und Trocknen mit Vortheil in einem Pyritröstofen verbrannt und somit zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden kann. Bei *trockner* und *heisser* Witterung ist es vorzuziehen, die Drainflüssigkeit auf folgende Weise unschädlich zu machen:

a) man lässt sie in grosse flache Pfannen fliessen, wo unter der Einwirkung der Sonnenwärme die Oxydation der Lauge rasch vor sich geht, wobei die Polysulfurete unter Absatz von Schwefel, etwas kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk in unterschwefligsaure Salze übergehen, die durch schwefelsauren Kalk zersetzt vollständig in unterschwefligsaures Natron übergehen, welches durch Umkrystallisiren gereinigt und in den Handel gebracht wird;

b) man benutzt die Drainflüssigkeit zum Absorbirenlassen der schwefligen Säure, welche (vergl. 241) durch vollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffgases erzeugt wurde und bedient sich dazu des vom Verf. im Jahre 1858 construirten Schaufelapparates[1]. Es bildet sich gleichfalls unterschwefligsaures Natron.

Es sei hierbei hervorgehoben, dass Jullien (in England) ein Verfahren zur Darstellung von unterschwefligsaurem Kalk aus der gelben Flüssigkeit, die durch Auslaugen von Rückständen der Sodafabrikation gewonnen wurde, sich patentiren liess. Diese Rückstände werden in dünnen Schichten der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt, häufig umgekehrt und ausgelaugt; die Lauge wurde mit schwefliger Säure gesättigt und so Schwefel gefällt und eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalk gewonnen. J. C. Stevenson[2] liess sich nun kürzlich in England ein Verfahren patentiren, um letzteres Salz in trockenem, für den Handel geeignetem Zustande darzustellen. Wird die Lösung durch Erwärmen an der offenen Luft abgedampft, so zersetzt sie sich. Stevenson wendet daher eine eiserne Vacuumpfanne, den bei der Zuckerfabrikation gebräuchlichen ähnlich, an, in

1) Jahresbericht 1858 p. 93.
2) Stevenson, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 448.

der ein Druck von nur $^1/_2$—1 Zoll Quecksilber erhalten wird. Die Lösung wird auf 43° C. erwärmt bis sie das specif. Gew. 1,480 erreicht, was durch zeitweiliges Abziehen von Proben erkannt wird; man lässt sie dann herauslaufen und krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle sind nicht rein genug, sie werden daher in einem Wasserbad bei 43° C. in so viel Wasser gelöst, dass die Lösung 1,450 spec. Gewicht hat, und daraus nochmals krystallisirt.

In der Discussion, die sich an die treffliche Arbeit von E. Kopp knüpft, erwähnt Pelouze[1]) dass man in der chemischen Fabrik „*Rhenania*" zu Stolberg bei Aachen (nach einem von Schaffner eingeführten Verfahren) gleichfalls aus den Sodarückständen Schwefel gewönne, indem man den der Luft ausgesetzt gewesenen Aescher auslaugt und die gelbe Lauge von 10—15° B. mit Salzsäure zersetze, wodurch sich ein Niederschlag von Schwefel und Gyps bilde, welchen man mit Wasser in einem Papin'schen Topfe bis auf 110—115° erhitzt. Der Schwefel schmilzt hierbei und trennt sich in fast reinem und krystallisirtem Zustande von den Kalksalzen. Auch die Rückstände von der Bereitung des Chlors, welche 6—8 Proc. Salzsäure enthalten, lassen sich zur Abscheidung des Schwefels verwenden. Vorstehendes Verfahren rührt von Schaffner her. J. Dumas[2]) hebt ferner mit grosser Genugthuung hervor, dass die zahlreichen Analysen von E. Kopp seine Ansicht über das Vorhandensein eines in kaltem Wasser unlöslichen Calciumoxysulfuretes und über die Theorie des Sodaprocesses überhaupt bestätigen. Dagegen macht nun Scheurer-Kestner[3]) geltend, dass zwar in den Rückständen Kalk und Schwefelcalcium vorhanden seien, dass aber, wie er schon früher[4]) gezeigt habe, das Schwefelcalcium allein hinreichend unlöslich sei, um bei der Auflösung des kohlensauren Natrons nicht zersetzend auf dieses einwirken zu können. Man brauche daher die Dumas'sche Hypothese von einem unlöslichen Calciumoxysulfuret gar nicht. Uebrigens könne man auch nicht behaupten, dass sich die Sodarückstände allgemein durch eine und dieselbe Formel ausdrücken liessen. Es hinge ganz und gar von dem Verhältnisse zwischen Kalk und schwefelsaurem Natron ab, welche Verhältnisse zwischen Kalk und Schwefelcalcium im Rückstande sich beobachten liessen. Hätte E. Kopp die aus verschiedenen Fabriken hervorgehenden Rückstände untersucht, so würden die Verhält-

---

1) Pelouze, Compt. rend. LXI p. 560; Monit. scientif. 1865 p. 962 (im Auszuge Polyt. Centralbl 1866 p. 54).

2) Dumas, Compt. rend. LXI p. 561; Monit. scientif. 1865 p. 963 (im Auszuge Polyt. Centralbl. 1866 p. 55).

3) Scheurer-Kestner, Compt. rend. LXI p. 640; Monit. scientif. 1865 p. 996; Chem. Centralbl. 1865 p. 1148; Polyt. Centralbl. 1866 p. 55.

4) Jahresbericht 1864 p. 173 u. 176.

nisse sich eben so veränderlich erwiesen haben, wie die ursprünglichen zur Sodafabrikation nothwendigen Substanzen variirt hätten. Alles, was man über die Beschaffenheit der Rückstände sagen kann, ist das, dass ihre Zusammensetzung sehr veränderlich ist und nach verschiedenen Fabriken zwischen CaS und 2CaS + CaO schwankt, wenn man von der Kohlensäure absieht, mit welcher der Kalk mehr oder weniger verbunden ist.

Zur Widerlegung dieser Ansichten von Scheurer-Kestner hat nun Prof. E. Kopp[1]) die Reaktionen von reinem Kalkhydrat, reinem Schwefelcalcium (CaS) und von Sodarückständen verglichen und kommt zu dem Resultate, dass die dabei beobachteten wesentlichen Unterschiede es schwer erscheinen lassen, in den Sodarückständen freies Kalkhydrat und freies Schwefelcalcium anzunehmen. Eine Lösung von kohlensaurem Natron von 30° B. wurde in zwei gleiche Hälften getheilt, und die eine Hälfte mit 32,3 Grm. Kalkhydrat, die andere mit 155 Grm. Sodarückstand, welcher zufolge einer Analyse ebenfalls 32,3 Grm. Kalkhydrat enthielt, gleiche Zeit behandelt. Bei diesem Verhältnisse genügt der vorhandene Kalk, um alles Natron in Aetznatron zu verwandeln. Es wurde nun filtrirt und in gleichen Volumina's des Filtrats die Causticität titrirt. Hierbei fand sich, dass der Aetzkalk des Sodarückstandes unfähig ist, dieselbe Menge kohlensaures Natron in Aetznatron zu verwandeln, wie der freie Aetzalk. Ein gleicher Versuch wurde nun mit gleichen Lösungen von kohlensaurem Natron und einer gleichen Menge freien reinen und in Sodarückstand eingeschlossenen Schwefelcalciums angestellt, so dass das Schwefelcalcium hinreichend war, um alles kohlensaure Natron in Schwefelnatrium zu verwandeln. Das Resultat dieses Versuches war, dass das in Sodarückständen enthaltene Schwefelcalcium nicht fähig ist, eine Sodalösung ebenso in Schwefelnatrium zu verwandeln, wie dies das freie Schwefelcalcium thut. Endlich überzeugte sich auch der Verf., dass das Kalkhydrat des Rückstandes auch nicht im Stande ist, eine aus einer fast neutralen Manganchlorürlösung das Mangan zu fällen, wie dies andererseits unter ganz gleichen Umständen von freiem Kalke bewirkt wird. Digerirt man ein künstliches Gemenge von 2CaS und 1CaO mit Wasser, so reagirt dasselbe weder auf kohlensaures Natron, noch auf Manganchlorür mehr und verhält sich ganz wie das im Sodarückstande angenommene Oxysulfuret, so dass es fast scheint, als ob man letzteres einfach aus seinen Bestandtheilen unter Beihülfe von Wasser herstellen könne. Schliesslich erwähnt der Verf., dass nach vielfachen Versuchen in der Sodafabrik zu Dieuze dasjenige Verhältniss zwischen Kalk und schwefelsaurem Natron das beste Resultat

1) E. Kopp, Compt. rend. LXI p. 796; Chem. Centralbl. 1865 p. 1149.

ergeben habe, welches einen Rückstand im Verhältnisse 2CaS, CaO gäbe, daneben fände sich aber soviel Kohlensäure, dass der überschüssige Kalk genau als kohlensaurer Kalk berechnet werden könnte.

W. Schnell[1]) sucht den Schwefel aus den Rückständen der Sodafabrikation[2]) dadurch zu gewinnen, dass er die Rückstände an der Luft sich oxydiren lässt, dann auslaugt und den unterschwefligsauren Kalk durch Rösten oder durch Salzsäure zersetzt. E. Bath[3]) dagegen macht zu gleichem Behufe den (ganz unpraktischen) Vorschlag[4]), die Rückstände durch Salzsäure zu zersetzen und den sich entwickelten Schwefelwasserstoff durch Zusammenleiten mit schwefliger Säure in Schwefel überzuführen.

J. Nicklès[5]) giebt in einem Berichte an das *Conseil d'Hygiène du département de la Meurthe* eine Schilderung des nachtheiligen Einflusses der grossen chemischen Fabrik in Dieuze auf die Luft und das Wasser des die Stadt durchströmenden Flusses Spin, und der von der Wissenschaft gebotenen Mittel, diesen Uebelständen zu begegnen, wobei er den in Belgien, in Lille und in England[6]) gemachten Erfahrungen Rechnung trägt. Wir verweisen auf die Brochüre[7]).

Salpetersäure.

Seit einigen Jahren hat der Verbrauch der Salpetersäure dergestalt zugenommen, dass die chemische Fabrikindustrie der Consumtion kaum zu folgen im Stande ist. Die Bereitung des Nitrobenzols und der Arsensäure für die Theerfarbenfabriken, die der Schiessbaumwolle, des Sprengöls und ähnlicher explosiven Präparate, des salpetersauren Silberoxydes für photographische Zwecke etc. etc. consumiren enorme Quantitäten von Salpetersäure. Mit der Entwickelung der Anwendungen derselben hat nun aber die der Darstellungsart nicht Schritt gehalten und noch immer bereitet man in den chemischen Fabriken

---

1) W. Schnell, Chemical News IX p. 12.
2) Jahresbericht 1855 p. 60; 1856 p. 70; 1860 p. 182; 1861 p. 172; 1863 p. 246.
3) E. Bath, Chemical News IX p. 107.
4) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 211.
5) J. Nicklès, Rapports sur la fabrique de produits chim. de Dieuze, Nancy 1865.
6) Vergl. Jahresbericht 1856 p. 72; 1857 p. 81; ferner A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863.
7) Die schönen Steinsalzwerke in Dieuze existiren nicht mehr. Sie wurden am 8. Februar 1864 durch Ueberschwemmungen zerstört und in einen Salzsee verwandelt, dessen Wasser (eine gesättigte Kochsalzlösung) als Material zur Fabrikation des Kochsalzes und der Soda Anwendung findet.

die Salpetersäure durch Zersetzen von Natronsalpeter mittelst Schwefelsäure. Dass diese Methode keine rationelle ist, bedarf keiner Auseinandersetzung; das werthvolle Natron des Natronsalpeters wird dabei in Bisulfat übergeführt, für welches, wenn man von den neuerdings aufgetauchten Vorschlägen der Benutzung dieser Verbindung zur Bereitung von rauchender Schwefelsäure und zum Aufschliessen von Kryolith absieht, nicht immer eine entsprechende und lohnende Verwendung vorhanden ist. Die von F. Kuhlmann[1]) gemachten Vorschläge, Salpetersäure durch Glühen von Natronsalpeter mit Manganchlorür oder gewissen Sulfaten (Bittersalz, Kieserit, Zinkvitriol), so beachtenswerth sie auch sind, leiden an dem Uebelstand, dass sie nur local Anwendung finden können und dass bei ihnen das Natron des Salpeters als Chlornatrium oder als Sulfat auftritt.

Seitdem die Kryolith- und die Bauxitindustrie Thonerdehydrat massenhaft und billig zu liefern vermögen, scheint es an der Zeit, auf die vollständige und leichte Zerlegbarkeit des Natronsalpeters durch Glühen mit Thonerdehydrat aufmerksam zu machen. Es entweicht ein Gemisch von Salpetersäuredämpfen mit Untersalpetersäure, welches auf die von Kuhlmann angegebene Weise in käufliche Salpetersäure umgewandelt wird, während Thonerde-Natron zurückbleibt, welches entweder für sich Anwendung findet oder durch Kohlensäuregas in Soda und in Thonerdehydrat zersetzt wird, welches von neuem zum Zerlegen von Natronsalpeter dient. Anstatt des Thonerdehydrates kann, wie directe Versuche gelehrt haben, auch die aus Wasserglas abgeschiedene oder durch Zerlegen von Fluorsilicium mit Wasser erhaltene Kieselerde angewendet werden. Letztere hat vor der Thonerde den grossen Vorzug, dass sie bei weit niedrigerer Temperatur das Nitrat zersetzt. Ein Gemenge von Thonerdehydrat und Kieselerde, eben so Thonerdehydrosilicat zersetzen den Salpeter ebenfalls. Ist ja die Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter durch Erhitzen desselben mit feuchtem Thon eine der ältesten Methoden des Scheidewasserbrennens.

Dietzenbacher[2]) beschäftigte sich mit dem Studium der Eigenschaften der Salpetersäure und glaubt dabei einige neue gefunden zu haben. Siedende Salpetersäure ist bekanntlich ein kräftiges Oxydationsmittel; rauchende Salpetersäure kann auch in der Kälte Oxydationserscheinungen hervorbringen, welche sich zu einer besonderen Lebhaftigkeit steigern, wenn man Nordhäuser (rauchende)

1) Jahresbericht 1862 p. 239.

2) Dietzenbacher, Compt. rend. LXI p. 1022; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 229; Chem. Centralbl. 1865 p. 783; Polyt. Notizbl. 1865 p. 332.

Schwefelsäure hinzusetzt. Während gewöhnliche Salpetersäure den Schwefel, wie bekannt, bei Siedhitze in Schwefelsäure verwandelt, bringt rauchende Salpetersäure diese Oxydation schon in der Kälte hervor, besonders wenn man Nordhäuser Schwefelsäure hinzufügt. Die rauchende Säure löst Phosphor in der Kälte, der Phosphor entzündet sich in Berührung mit einem Gemenge aus gleichem Volumen rauchender Salpetersäure und Nordhäuser Schwefelsäure. Der Versuch ist nicht ohne Gefahr. Amorpher Phosphor wird bei gewöhnlicher Temperatur von rauchender Salpetersäure sehr schwach angegriffen, nach Zusatz von Nordhäuser Schwefelsäure aber tritt Entzündung des Phosphors ein. Die genannten beiden Säuren mit einander gemengt geben demnach eines der kräftigsten Oxydationsmittel ab. Die Nordhäuser Schwefelsäure wirkt nicht nur wasserentziehend auf die Salpetersäure ein, sondern sie veranlasst bei hoher Temperatur eine Zersetzung derselben. Erhitzt man das Gemenge beider Säuren in einer Retorte bis zum Sieden, so entwickelt sich reichlich Wasserstoffgas. Das Gemenge der beiden Säuren wandelt in wenig Minuten das Arsen in arsenige Säure um; bei gewöhnlicher Temperatur wirkt die rauchende Salpetersäure für sich nicht merklich auf Arsen ein. Im Gemenge beider Säuren brennen Kohle und Lampenruss mit grosser Lebhaftigkeit. Ein Gemenge aus rauchender Salpetersäure und wasserfreier Phosphorsäure bringt dieselbe Wirkung hervor. Auf leicht oxydirbare Metalle ist das Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Einwirkung. Zink, welches von concentrirter Salpetersäure leicht angegriffen wird, erhält sich in einem Gemenge von einfach gewässerter Salpetersäure und Nordhäuser Schwefelsäure mehrere Tage lang unverändert und wird selbst bei Siedhitze nicht angegriffen. Ebenso verhält sich Eisen, Kupfer und Zinn. Das Gemenge aus rauchender Salpetersäure und Nordhäuser Schwefelsäure zu gleichen Volumen wandelt Baumwolle in wenigen Secunden in Schiesswolle um, welche unlöslich in Aether und Alkohol ist. Baumwolle nicht vollständig in das Gemenge untergetaucht entzündet sich und brennt unter Entwickelung dichter rother Dämpfe ab.

Salzsäure und Chlor.

A. Houzeau[1]) macht Mittheilungen über die Reinigung der käuflichen arsenhaltigen Salzsäure[2]). Seit man zur

1) A. Houzeau, Compt. rend. LIX p. 1025; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 19; Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 417; Buchner's Repertor. XIV p. 373; Zeitschrift für Chemie (n. F.) 1865 I p. 351; Dingl. Journ. CLXXVI p. 122; Polyt. Centralbl. 1865 p. 553; Chem. Centralbl. 1865 p. 716.

2) Vergl. die früheren Arbeiten von Filhol und Lacassin und die



Fabrikation der Schwefelsäure Pyrite anwendet, hat der Gehalt derselben an Arsen auffallend zugenommen, und in Folge dessen sind auch die mittelst dieser Säure dargestellten Chemikalien arsenhaltiger als früher. Dies gilt namentlich von der Salzsäure. Der Verf. hat durch Versuche den Arsengehalt verschiedener Sorten bestimmt und giebt dann die Mittel an, um eine solche Säure zu reinigen. Zur Darstellung einer schwachen Säure genügt es, die unreine Säure in einem offenen Gefässe bis auf $^2/_3$ ihres ursprünglichen Volumens abzudampfen. Alles in der Säure enthaltene Arsen entweicht in Form von Chlorarsen ($AsCl_3$) und die zurückbleibende Flüssigkeit ist arsenfrei. Um eine stärkere Säure rein darzustellen, wendet man einen Kolben von 6 Liter Inhalt an, füllt 3 Liter rohe Salzsäure hinein und setzt 0,3 Grm. gepulvertes chlorsaures Kali hinzu. Man schliesst den Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, welcher ein Sicherheitsrohr und ausserdem noch ein weites Rohr von 0,5 Meter Länge trägt. Dasselbe ist an seinem unteren Ende ausgezogen und mit etwa 100 Grm. Kupferdrehspänen gefüllt, welche bis 0,07 Meter unterhalb der oberen Oeffnung hinaufreichen. Diese füllt man mit Asbest oder mit grobgestossenem Glase aus. Die Röhre reicht soweit als möglich mit ihrem unteren Ende in den Hals der Flasche hinein, um durch die Dämpfe der Salzsäure erwärmt zu werden. Wenn das Glas diesen Theil der mit Kupfer gefüllten Röhre durchstreicht, so setzt es sein Chlor ab und gelangt rein in das zu seiner Aufnahme bestimmte Wasser. Zu diesem Zwecke ist das obere Ende der Kupferröhre mit einem Ableitungsrohr versehen, welches an einen Recipienten geht. Der Vorgang bei der Destillation besteht nun darin, dass sich das Arsenchlorür in nicht flüchtige Arsensäure verwandelt; das überschüssige Chlor entweicht mit den feuchten Dämpfen, wird aber durch das Kupfer absorbirt. Das dadurch entstandene Kupferchlorür fällt in die Flasche und löst sich, während die salzsauren Dämpfe sich im Wasser condensiren. Da aber in der siedenden Flüssigkeit immer ein Ueberschuss von Chlor vorhanden sein muss, damit die Reduktion der Arsensäure vermieden werde, so lässt man durch die Sicherheitsröhre, welche nur 3—5 Centim. weit in die Flüssigkeit eintauchen darf, einen constanten Strom von Salzsäure, der das Zehnfache von der ursprünglichen Menge chlorsauren Kalis zugesetzt ist, nachfliessen.

---

von Glénard, Jahresbericht 1862 p. 238 und 239. (H. Schwarz — Dingl. Journ. CLXXVI p. 126 — macht den sehr praktischen Vorschlag, um arsenfreie Salzsäure zu erhalten, die zur Zersetzung des Kochsalzes erforderliche Schwefelsäure durch Erhitzen mit 1 Proc. Kochsalz und 0,25 Proc. Kohle von allem Arsen zu befreien.)

Die Ursachen der freiwilligen Zersetzung des Chlorkalkes[1]) bespricht Dullo[2]) in einer längeren Abhandlung, aus welcher wir im Folgenden einen Auszug geben. Bekanntlich wird die Doppelverbindung von unterchlorigsaurer Kalkerde mit Chlorcalcium, die zum grössten Theil den Chlorkalk bildet, durch die Kohlensäure der Luft so zersetzt, dass kohlensaurer Kalk und Chlorcalcium zurückbleiben, während unterchlorige Säure entweicht, wenn auch nicht als solche, sondern zerlegt in Chlor und Sauerstoff. Die Zersetzung geht sehr langsam von statten und es sind auch noch niemals Beispiele vorgekommen, dass Chlorkalk Explosionen veranlasst hätte, so lange die Luft Zutritt zu demselben hatte, d. h. so lange die sich allmälig aus dem Chlorkalk entwickelnden Gase einen Ausweg fanden. Es mag dahin gestellt bleiben, ob die Kohlensäure der Luft die alleinige und hauptsächliche Ursache der Zersetzung ist, oder ob nicht die freiwillige Zersetzung des Chlorkalkes, die derselbe unter allen Umständen, ob bei Zutritt oder bei Abschluss der Luft erfährt, in erster Reihe steht. Die festen Zersetzungsprodukte des Chlorkalkes geben einigen Aufschluss hierüber; wenn der Chlorkalk sich bei Zutritt der Luft zersetzt hatte, so besteht die rückbleibende Masse aus viel kohlensaurem Kalk und wenig Chlorcalcium; war die Zersetzung des Chlorkalkes bei Aufschluss der atmosphärischen Luft erfolgt, so besteht der Rückstand aus basischem Chlorcalcium. Im erstern Falle hatte der Chlorkalk Sauerstoff und Chlor verloren, im zweiten nur Sauerstoff. Ein Chlorkalk, der sich nicht in fortwährender Zersetzung befände, ist nicht denkbar. Je mehr bleichendes Chlor der Chlorkalk enthält, um so leichter zersetzt er sich, d. h. um so schneller giebt er bei Aufschluss der Luft Sauerstoff ab. Es ist deshalb klar, dass Chlorkalk die Gefässe, in denen er aufbewahrt wird, unter Explosion zersprengen wird. Diese plötzliche Zersetzung kann nach dem Verf. drei Ursachen entspringen: 1) Wenn der Chlorkalk ausser der unterchlorigen Säure andere Oxydationsstufen des Chlors enthält; 2) wenn derselbe organische Substanzen enthält; 3) wenn er feucht ist und unmittelbar nach seiner Darstellung in Fässer dicht verpackt wird. Es können in manchen Chlorkalksorten alle drei Ursachen zusammenwirken, aber auch eine derselben ist hinreichend, um Wärmeentwickelung und dann Zertrümmerung der Gefässe hervorzurufen. Dieselbe Erscheinung kann aber auch stattfinden, wenn Chlorkalk, der schon vor längerer Zeit dargestellt war, also weder Feuchtigkeit noch organische Substanzen enthält, in fest verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. Um nun den

---

1) Jahresbericht 1860 p. 188; 1861 p. 183; 1863 p. 269.

2) Dullo, Aus der deutschen Industriezeit. im Polyt. Centralbl. 1865 p. 1020; Deutsche Gewerbezeit. 1865 p, 164.

Beweis zu führen, dass die Entwickelung des Sauerstoffes aus dem Chlorkalk die alleinige Veranlassung ist, weshalb die Aufbewahrungsgefässe mitunter zertrümmert worden sind, wurde folgendermaassen verfahren: 3 Flaschen von je 5 Liter Inhalt wurden mit Chlorkalk möglichst angefüllt, ohne dass derselbe mechanisch festgestampft war, luftdicht verkorkt und das durch den Kork gebohrte Gasableitungsrohr unter einen graduirten, mit Wasser gefüllten Cylinder geleitet, der auf der Brücke der pneumatischen Wanne umgestülpt war. Die Flasche A mit Chlorkalk, die 22 Proc. bleichendes Chlor enthielt, wurde so aufgestellt, dass die Sonne darauf scheinen konnte, die Flasche B enthielt Chlorkalk mit nur 19 Proc. bleichendem Chlor und wurde in zerstreutem Tageslicht aufbewahrt, die Flasche C endlich enthielt Chlorkalk mit 23 Proc. bleichendem Chlor und wurde im dunkeln Zimmer aufbewahrt. Alle blieben unverändert und unberührt 10 Wochen lang stehen, von Anfang November bis Ende Januar. Der Chlorkalk in allen Flaschen entwickelte langsam aber stetig Gas, und zwar die im Dunkeln stehende Flasche ziemlich in demselben Maasse, wie die im Hellen stehenden. Aus der Flasche A hatten sich nach 11 Wochen 23 Kubikcentim. Gas entwickelt; aus der Flasche B 14 Kubikcentim. und aus der Flasche C 27 Kubikcentim. und zwar bei einer Temperatur, die 8^0 C. nicht überstieg. Die durch den Kork bis auf die Mitte der Flaschen reichenden Thermometer zeigten bei dieser langsamen Zersetzung keine Zunahme der Temperatur. Das Gas war Sauerstoff und zwar ozonisirter, nicht aber Chlor, und ebenso wenig hatte sich Salzsäure gebildet, da das Wasser nicht sauer reagirte. Wenn sich bei so niedriger Temperatur Sauerstoff aus dem Chlorkalk entwickelt, so ist anzunehmen, dass diese Entwickelung unter Umständen so lebhaft sein kann, dass schon nach 24 Stunden die Fässer springen, in denen der Chlorkalk versendet werden soll. Es steht also fest, dass die Ursache der Chlorkalkexplosionen Entwickelung von Sauerstoff ist; ebenso dass diese Entwickelung bei niedriger Temperatur langsam und allmälig stattfindet, bei höherer Temperatur aber schnell. Nicht feststehend dagegen sei der Grund der höhern Temperatur, ob der feuchte Zustand des Chlorkalkes, ob etwa beigemengte organische Substanzen, ob endlich das Vorhandensein der sehr leicht zersetzbaren Verbindungen von CaO, ClO_2; CaO, ClO_3; CaO, ClO_4 [1]). Dullo vermuthet, dass sich unter nicht näher zu bezeichnenden (!) Umständen bei der Darstellung des Chlorkalkes diese letzteren Verbindungen bilden, die den Chlorkalk ähnlich einer gährenden Masse machen, in der ein in Zersetzung begriffener Körper seine Zersetzung auf einen andern sonst schwerer zersetzbaren Körper

---

1) Das Vorkommen dieser Verbindungen in dem Chlorkalk anzunehmen, ist durch *nichts* gerechtfertigt! (D. Red.)

überträgt; dass hierbei eine sich steigernde Entwickelung von Sauerstoff schliesslich die Gefässe zertrümmert, bei welcher Explosion die Wärme der explodirenden Masse so steigt, dass der sämmtliche unterchlorigsaure Kalk zu Chlorcalcium reducirt wird.

In einer spätern Notiz beantwortet Dullo die Frage: Wie sich der Chlorkalkfabrikant zu verhalten habe, um Explosionen von Chlorkalk zu verhüten, dahin, dass es kaum ein anderes Mittel gebe als keinen Chlorkalk darzustellen, der über 30 Proc. bleichendes Chlor enthalte, denn dies sei die äusserste Grenze, bis zu der rapide Zersetzungen des Chlorkalkes noch nicht vorgekommen sind[1]).

Jod.

Wie früher O. Krieg[2]), so giebt gegenwärtig Lunge[3]) eine Beschreibung der Fabrikation von Jod (und anderer Produkte) aus dem Kelp, wie sie der Verf. in der Fabrik von W. Paterson in Glasgow sah. Was die Fabrikation des Kelp's selbst betrifft, so sei auf die erschöpfende Beschreibung A. W. Hofmann's[4]) verwiesen. Die in Rede stehende Fabrik verarbeitet 10,000 bis 12,000 Tonnen irischen Kelp im Jahre. Die Qualität ist sehr verschieden und der Gehalt an löslichen Bestandtheilen schwankt zwischen 30 und 60 Proc. Die löslichen Salze werden gewonnen durch Auslaugen des Kelps in gusseisernen viereckigen Gefässen (*keeves*) von 8 Fuss Länge, 5 Fuss Breite, 4 Fuss Höhe und $^5/_8$ Zoll Eisenstärke. Sie bestehen aus einzelnen Platten mit rechtwinklig abstehenden Rändern, welche durch Schraubenbolzen vereinigt sind; die Langseite ist aus zwei solchen Platten zusammengesetzt. Oben sind sie offen, haben aber einen 3 Zoll breiten nach innen gehenden Rand, welcher dem Herausspritzen von Flüssigkeit vorbeugen soll. Mit Doppelboden sind sie nicht versehen, sondern haben nur gerade über der Oeffnung im Boden für den Ablasshahn ein grobes Filter, bestehend aus Kieselsteinen, darüber ausgelaugtem Kelp und zu oberst einem Stück grober Leinwand. Ein solcher gusseiserner Bottich mit allem Zubehör kostet 20 Pfd. Stlg. Je 20 solcher Bottiche sind zu einem Systeme verbunden. Es führen nämlich von ihren Ablasshähnen Rinnen oder Röhren zu einem gemeinschaftlichen Sumpfe, welcher den Inhalt eines Bottichs fasst; in ihm steht eine gusseiserne Druckpumpe, deren Druckrohr wiederum Ab-

1) Vergl. die Anmerkung sub 2) im Jahresbericht 1863 p. 269.
2) Jahresbericht 1859 p. 166.
3) Lunge, Breslauer Gewerbebl. 1864 Nr. 25; Dingl. Journ. CLXXV p. 148; Polyt. Centralbl. 1865 p. 255.
4) Jahresbericht 1863 p. 278.

zweigungen über alle Bottiche aussendet. Man lässt also die Flüssigkeit aus einem der Bottiche in den Sumpf laufen und pumpt sie von da, wenn sie siedewürdig ist, nach einem Sammelgefässe, wenn aber nicht, in einen anderen Bottich, dessen Flüssigkeit früher entleert worden ist. Selbstverständlich geschieht dies in systematischer Reihenfolge, welche um so nothwendiger ist, als der Kelp 20 oder mehr Wasser bekommen muss, bevor er erschöpft ist. Die Laugen sind alle kalt, nur zum letzten Auslaugen wird warmes Wasser aus einem Dampfkessel genommen; Dampfröhren für jeden einzelnen Bottich sind nicht vorhanden. Wie man sieht, ist das ganze Verfahren sehr verbesserungsfähig; jeder Bottich muss einzeln in den Sumpf entleert und die Flüssigkeit wieder aus diesem herausgepumpt werden, während bei dem jetzt allgemein in den Sodafabriken angewendeten Verfahren von Shanks[1]) das Füllen eines Bottichs mit frischem Wasser die selbstthätige Wanderung der Laugen durch alle Bottiche veranlasst. Zwar muss man sich dabei auf die Combination von wenigen Bottichen beschränken (gewöhnlich werden nur bis zu sechs davon angewendet) diese würden aber wol auch für den Kelp ausreichen, wenn man die Art der Filtration verbesserte und in den Bottichen doppelte falsche Böden, wie in den Sodafabriken, anbrächte. Wenn der Kelp völlig ausgelaugt ist, wird der Rückstand auf Haufen geworfen und der Austrocknung der Luft überlassen; er wird von den Verfertigern von Flaschenglas angekauft, für welche er vermuthlich wegen seines Gehaltes an kieselsaurem Kalk Werth hat. Andererseits wird die Lauge, wenn sie völlig gesättigt ist, in einen grossen schmiedeeisernen Behälter gepumpt, welcher höher als die Siedepfannen angebracht ist und die letzteren speist. Von solchen sind sechs Stück vorhanden, welche jede durch ein besonderes Feuer geheizt werden. Sie sind von Gusseisen und haben 8 Fuss Durchmesser und 5 Fuss Tiefe; die Eisenstärke ist am Boden 2 Zoll, nimmt aber nach dem Rande hin allmälig ab, so dass eine solche Pfanne nicht mehr als 35 Ctr. wiegt. Der Rost hat 3 Fuss Länge und Breite und ist so angebracht, dass der Boden der Pfanne sich noch im Mauerwerke befindet und nur die Seiten vom Feuer bestrichen werden; dies geschieht, um das Springen zu verhüten, welches sonst sehr leicht erfolgen könnte, weil sich immer eine Menge Salze am Boden festsetzen. Das Feuer also, welches sehr stark unterhalten wird, geht um die Seiten des Kessels herum, und dann zwischen je zwei Pfannen hindurch nach einem gemeinschaftlichen Zugcanale, welcher nach dem Hauptschornstein führt, nachdem er vorher noch unter dem Laugenreservoir hingegangen ist und dieses etwas erwärmt hat. Das Register zur Regulirung des Zuges befindet

1) Jahresbericht 1863 p. 217.

sich in sehr bequemer Weise dicht neben der Feuerthür. Die Pfannen liegen so hoch, dass man die Lauge aus ihnen durch Rinnen in alle Krystallisirgefässe laufen lassen kann; man muss die Lauge aus ihnen in die Rinnen ausschöpfen, da sie keine Ablassöffnung haben.

Die Kelplauge wird zunächst so weit eingedampft, dass beim Erkalten alles schwefelsaure Kali heraus krystallisirt. Eine bestimmte Grädigkeit kann man dafür nicht angeben, da das Verhältniss der verschiedenen Salze zu einander ungemein wechselnd ist; die Arbeiter haben dafür praktische Anzeichen, z. B. die Bildung eines Salzhäutchens im Sieden. Bei dem richtigen Punkt also zieht man das Feuer aus und lässt die Lauge zum Erkalten in die Krystallisirgefässe laufen. Diese sind sämmtlich von Gusseisen, theils halbkugelige Schalen von 6 Fuss Durchmesser, theils Cylinder von $4^1/_2$ Fuss Durchmesser und 4 Fuss Höhe; die Eisenstärke beider ist $^5/_8$ Zoll. Die Cylinder sollen sich zweckmässiger als die Schalen zeigen, wahrscheinlich weil wegen der grösseren Oberfläche das Erkalten rascher stattfindet. Man lässt mehrere Male hinter einander in demselben Gefässe krystallisiren, bis die Krystallkruste eine Dicke von mindestens 2 Zoll erreicht hat. Bei der ersten Krystallisation scheidet sich also rohes schwefelsaures Kali aus, welches man nur durch Ablaufenlassen von der Mutterlauge trennt und feucht als *plate sulfate* in den Handel bringt. Es enthält 50 Proc. schwefelsaures Kali, 30 Proc. schwefelsaures Natron und Kochsalz nebst etwas von den übrigen Kelpsalzen und 20 Proc. Wasser; sein Preis ist etwa 7 Pfd. Stlg. per Tonne ($2^1/_3$ Thlr. per Centner). Die Mutterlauge wird in den oben beschriebenen Pfannen weiter eingedampft, bis trotz des Ausschöpfens der fortwährend heraus fallenden Natronsalze auch Kalisalze als Haut an der Oberfläche zu krystallisiren anfangen; man schöpft dann wieder aus und erhält jetzt beim Erkalten eine Ernte von Chlorkalium. Die davon fallende Mutterlauge wird wieder weiter eingedampft, unter Ausschöpfung der während des Siedens sich ausscheidenden Natronsalze; beim Krystallisiren erhält man eine zweite Ernte von Chlorkalium. Auf ganz dieselbe Weise erfolgt noch eine dritte, oft noch eine vierte Krystallisation von Chlorkalium. Dieses Salz lässt man zunächst in eisernen Ständern nach Art der Auslaugebottiche abtropfen und wäscht es mehrere Male mit kaltem Wasser ab, weil die Mutterlaugen durch ihren zunehmenden Jodgehalt immer werthvoller werden. Dann lässt man es noch auf einer schiefen hölzernen Ebene 24 Stunden lang in dünnen Schichten ausgebreitet ablaufen und trocknet es zuletzt auf einem von feuerfesten Platten gebildeten Raume von 15 Fuss Länge und 8 Fuss Breite, welcher durch zwei darunter angebrachte Feuerungen geheizt wird. Das käufliche Salz enthält 92 bis 93 Proc. Chlorkalium, 2 Proc. Wasser und 5 bis

6 Proc. fremde Salze, besonders Chlornatrium (diese Angabe wurde dem Verf. in völlig verlässlicher Weise bei Paterson gemacht; Hofmann giebt 80 Proc. Chlorkalium und 8 bis 9 Proc. Wasser an). Der Handelpreis war nach Hofmann im Jahre 1862 20 Pfd. Stlg. per Tonne (= 6²/₃ Thlr. per Ctr.), ist jedoch seit der gesteigerten Ausbeute der Stassfurter Carnallits bedeutend gefallen.

Die Natronsalze (*kelp salt*), welche sich in sehr bedeutender Menge während des Eindampfens ausscheiden und mit durchlöcherten Schaumlöffeln ausgesoggt werden, bestehen zum grössten Theile aus Kochsalz, nächstdem aus schwefelsaurem und kohlensaurem Natron; ausserdem enthalten sie immer etwas Kalisalze beigemengt. Das Salz wird feucht auf Lager gebracht und in dem Feuchtigkeitszustande, den es gerade hat, verkauft; trotzdem bringt es 18 Sh. per Tonne, während reines Kochsalz in Glasgow nur mit 13 Sh. bezahlt wird. Dies kommt daher, dass die Sodafabrikanten es wegen seines Gehaltes an Soda gern kaufen und zur Beimischung für geringere Sodasorten benutzen. Beiläufig gesagt, kostet in Liverpool trockenes schneeweisses, völlig reines Kochsalz von Nord-Wales 6 Sh. per Tonne oder 3 Sgr. per Centner, was freilich den dortigen Fabrikanten eine Concurrenz mit denen anderer Orte sehr leicht macht. Die jährliche Ausbeute an gemischten Natronsalzen ist in dieser Fabrik 5000 Tonnen (à 20 Ctr.), an Chlorkalium 2500 Tonnen, welche sämmtlich nach Salpeterfabriken gehen, und an schwefelsaurem Kali 1500 Tonnen.

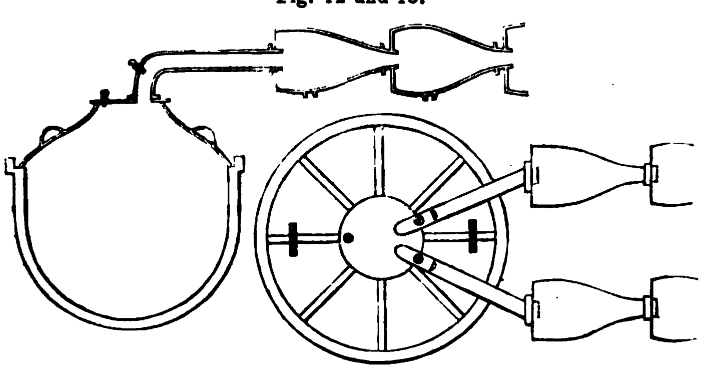
Die Mutterlauge, welche nach der letzten Krystallisation von Chlorkalium bleibt, wird nun auf Jod verarbeitet. Sie enthält neben Jodkalium und Jodnatrium Verbindungen der Alkalien mit Schwefelwasserstoff, schwefliger und unterschwefliger Säure. Sie wird in grosse Behälter gepumpt, welche durch hölzerne Deckel dicht verschlossen sind; ein weites thönernes Ableitungsrohr für Gase ist in dem Deckel angebracht und mündet in einen Zugcanal, welcher in den 175 Fuss hohen Hauptschornstein führt. In diesen Gefässen wird die Mutterlauge mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass alle flüchtigen Schwefelverbindungen ausgetrieben sind und noch ein bestimmter Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist, welcher alkalimetrisch ermittelt wird. Die Schwefelsäure (von 1,70 spec. Gew.) fliesst aus den Ballons, welche auf dem Deckel stehen, durch einen dünnen Heber von Guttapercha im feinen Strahle allmälig zu. Zuerst zersetzen sich hauptsächlich die Schwefelalkalien, dann die schwefligsauren und unterschwefligsauren Alkalien; daher herrscht zuerst der Geruch nach Schwefelwasserstoff, dann der nach schwefliger Säure vor. Die Gase gehen sämmtlich unbenutzt nach dem Schornstein. Natürlich scheidet sich auch eine Menge Schwefel als solcher ab, theils frei geworden durch das Zerfallen der unterschwefligen Säure, theils durch die gegenseitige Wirkung des Schwefel-

wasserstoffs und der schwefligen Säure; er zeigt sich als eine Art Schaum in häufig fussdicker Lage an der Oberfläche der Flüssigkeit, wird von dieser abgenommen und lufttrocken an Schwefelsäurefabrikanten abgegeben. Die jährliche Ausbeute ist 100 Tonnen = 2000 Centner, mit 75 Proc. an reinem Schwefel. Der Verbrauch an Schwefelsäure ist sehr wechselnd und manchmal das drei- bis vierfache von der Menge, welche man bei einer guten Kelpsorte braucht. Dies scheint sich ganz einfach daraus zu erklären, dass bei einer besseren, d. h. an krystallisirbaren Kalisalzen reicheren Kelpsorte weniger schwefelsaures Kali bei der Verbrennung der Algen reducirt worden ist.

Wenn die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit 24 Stunden gestanden und jede Gasentwickelung aufgehört hat, wird sie, natürlich nach Abschäumung des Schwefels, in die Sublimirgefässe gebracht, welche, 5 an der Zahl, unmittelbar davor stehen.

Jedes von diesen (Fig. 12 stellt den Verticaldurchschnitt, Fig. 13 die Oberansicht dar) besteht aus einem gusseisernen Kessel von 5 Fuss Durchmesser und einem darauf gekitteten, aus Blei dick gegossenen

Fig. 12 und 13.



Helme, welcher ziemlich halbkugelig gewölbt ist und in der Mitte eine kreisrunde Oeffnung von $1^1/_2$ Fuss Durchmesser hat. Ein Gerüst von eisernen, mit Blei überzogenen Stäben in seinem Innern schützt ihn vor dem Zusammenfallen. Ein solcher Helm dauert nur wenige Monate, und auch der gusseiserne Untertheil nutzt sich rasch ab, besonders einige Zoll unter dem Rande, nämlich über dem Niveau der Flüssigkeit. Als Kitt für die bleibende Verbindung zwischen dem eisernen Untertheil und dem Bleihelme nimmt man Romancement, während alle übrigen temporären Lutirungen mit nassem Thon gemacht werden. Die kreisrunde Oeffnung in der Mitte des Helms wird mit einer dreifach durchlöcherten Thonplatte bedeckt. Das eine dieser

Löcher hat einen Zoll im Durchmesser und ist mit einem thönernen Pfropfen verschlossen; es dient zum Einbringen von Braunstein. Die beiden anderen Löcher haben 3 Zoll im Durchmesser; in sie werden die thönernen Ableitungsröhren für den Joddampf eingekittet. Diese letzteren sind knieförmig gebogen, haben gleichfalls eine Oeffnung mit Thonpfropf und eine Handhabe. Sie stehen wieder in Verbindung mit den Recipienten, flaschenförmigen Gefässen von Thonmasse, etwa $2^1/_2$ Fuss lang und 1 Fuss im Bauche dick. Diese liegen wagerecht, und zwar immer sechs hintereinander, indem immer der Hals der nächsten in den Boden der ferneren reicht; zu einem Apparate gehören also im Ganzen zwölf Vorlagen. Sie haben gar keinen festen Boden, weil man sonst die Kuchen des sublimirten Jods nicht gut heraus nehmen könnte; der Zwischenraum zwischen dem engen Halse der einen Flasche und dem viel weiteren Bodenrande der anderen ist durch einen Ring von gebranntem Thon ausgefüllt, welcher mit Falzen in beide eingreift und durch nassen Thon mit ihnen verkittet wird. Jede Flasche hat an der unteren Seite eine kleine Oeffnung, welche stets offen bleibt, damit das bei der Sublimation mit übergehende, sich condensirende Wasser abtropfen kann. Die letzte Flasche ist verschlossen; übrigens entweicht, auch wenn sie geöffnet wird, nur eine höchst unbedeutende Menge Joddampf daraus. In dieser Vorlage findet sich häufig Jodcyan in weissen Nadeln mit dem Jod angeschossen.

Die mit Schwefelsäure versetzte Mutterlauge wird also in den Apparat gebracht, dann die Thonplatte und in diese die Ableitungsröhren eingekittet, und die Verbindung der Flaschen mit denselben und unter einander hergestellt. Darauf wird ein schwaches Feuer unter der Blase angezündet und durch ein kleines Loch im Deckel Braunstein in kleinen Portionen nach und nach zugegeben; im Ganzen braucht man einen Centner davon für jeden Apparat. Nach 10 Stunden ist alles Jod ausgetrieben, soweit möglich, und die Sublimation beendet; alle 24 Stunden wird eine solche Operation gemacht. Das Feuer bestreicht nur den Boden des Kessels, welcher letztere jedoch zur Verringerung der Abkühlung ganz eingemauert ist. Das während der Sublimation mit übergehende und aus den Vorlagen abtropfende Wasser enthält etwas Jod und wahrscheinlich alles Brom; es wird immer wieder in die Kessel zurückgegossen. Bis jetzt wird in Schottland noch kein Brom für sich abgeschieden; es dürfte sich dieses auch schwerlich lohnen, da nicht nur seine Trennung von Jod sehr schwierig, sondern auch die im Kelp vorkommende Menge sehr unbedeutend ist.

Aeusserst wichtig würde es sein, ein Mittel zu finden, um den so bedeutenden Verbrauch an Schwefelsäure zu verringern. Man hat z. B. vorgeschlagen, die Säure ganz verdünnt einfliessen zu lassen, wo

sich dann zuerst fast nur die Schwefelalkalien zersetzen; man solle mit dem Zusatze von Säure aufhören, wenn statt des Schwefelwasserstoffes schweflige Säure zu entweichen anfängt. Dann solle man die Flüssigkeit mit Schwefel kochen, um alles schwefligsaure Salz in unterschwefligsaures überzuführen, welches letztere bekanntlich weit weniger löslich ist. Beim Erkalten würde es also grösstentheils herauskystallisiren. Bei diesem Verfahren würde man somit erstens alle Schwefelsäure ersparen, welche zur Zersetzung der schwefligsauren unterschwefligsauren Alkalien erforderlich ist, und zweitens eine bedeutende Quantität der letzteren gewinnen. Die Mutterlauge würde dann mit so viel Schwefel zu versetzen sein, um den Braunstein zu zersetzen, und käme zu derselben Verarbeitung wie eine gewöhnliche Mutterlauge. Ob dieses Verfahren, welches dem Verf. in der Fabrik Paterson's als Vorschlag mitgetheilt wurde, in der Praxis irgendwo ausgeführt wird, ist nicht bekannt geworden; in jener Fabrik selbst wird es nicht angewendet, sondern so verfahren, wie es beschrieben worden ist [1]. Man hat somit in dem Rückstande aus den Sublimirgefässen eine viel freie Säure enthaltende Lösung von schwefelsauren Alkalien, welche an einen Düngerfabrikanten abgegeben wird.

Die jährliche Ausbeute an Jod beträgt 35 Tonnen oder 78,400 Pfd. engl. Der Handelspreis desselben ist ungemein schwankend; er beträgt jetzt ungefähr 8 Sh. per Pfund, war aber schon über 30 Sh. und andererseits wenig über 4 Sh. Das englische Jod wird erheblich theurer als das französische bezahlt, obwol das letztere in seinen krystallinischen Blättern schöner als das erstere aussieht; es ist aber weniger rein und enthält namentlich mehr Wasser, da es bekanntlich durch nasse Fällung der Jodkalimetalle mittelst eines Chlorgasstromes [2]) dargestellt wird.

Neue Quelle von Jod [3]). Das Jod wurde, wenn man von den kleinen Mengen absieht, die aus dem rohen Chilesalpeter abgeschieden wurden [4]), bisher aus der Asche von Seetangen gewonnen. Neuerdings soll nach Engl. Ztgn. in Chile ein 10 Proc. Jod haltendes Bleierz in so grossen Mengen vorkommen, dass man ein bedeutendes Herabdrücken des Preises erwartet (?). (Das fragliche Bleierz ist wol das Chlorjodblei $2Pb(Cl_2J) + 3PbO$, dessen Auffindung im vorigen Jahre der Pariser Akademie mitgetheilt wurde und das in 2 Millim. dicken,

1) A. W. Hofmann (Reports by the Juries 1863 p. 54) hebt mit Recht hervor, dass das Kuhlmann'sche Verfahren der Behandlung und Trennung der Salze der Schlempekohle bei der Verarbeitung des Kelps Beachtung finden sollte. (D. Red.)

2) Jahresbericht 1859 p. 168.

3) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 208.

4) Jahresbericht 1855 p. 64 und 65; 1856 p. 73.

amorphen Krusten auf Bleiglanz vorkommt.) (Vor einiger Zeit wurde auf den bedeutenden Jodgehalt der Soole der Weimarschen Saline Sulza aufmerksam gemacht.)

Payen[1]) stellte Untersuchungen an über das Jodkalium als Reagens und als Arzneimittel, wobei folgende Ergebnisse zu Tage traten. Das Jodkalium von verschiedener Bereitungsweise enthält, wie der Verf. behauptete, im Allgemeinen kohlensaures Kali und Jod im Ueberschusse[2]). Es vermag sowol in reinem Zustande als auch in schwach alkalischer und mit Jod versetzter, gesättigter wässeriger Lösung die Stärkekörner so aufzublähen, dass dieselben auf ihr 25 — 30faches Volumen anschwellen und dabei die innere Substanz gelöst wird und die äussere Hülle sich ausserordentlich ausdehnt. Bromkalium bringt ähnliche Wirkungen hervor; Chlorkalium dagegen nicht. Eine wässerige, gesättigte Lösung von Jodkalium mit $3^1/_2$ und mehr Vol. Wasser verdünnt, ist in der kalten Luft ohne Einwirkung auf Stärke. Kohlensäure macht das Jod einer schwach alkalischen und mit Jod versetzten Lösung von Jodkalium zum Theil frei. Die atmosphärische Luft kann eine ähnliche Wirkung hervorbringen, doch nicht mehr, sobald sie von der Kohlensäure befreit worden ist. Eine gesättigte Lösung von reinem Jodkalium in einem durchsichtigen Glase eingeschlossen, bleibt im zerstreuten Lichte lange Zeit und im Sonnenlichte länger als 2 Stunden farblos. Die in der Kälte auf das 16 bis 25fache Vol. durch eine solche Lösung aufgeblähten Stärkekörner bleiben unter den genannten beiden Umständen auch farblos. Eine schwach alkalische Lösung von Jodkalium wird unter denselben Bedingungen gelb, die mit ihm versetzte Stärkelösung färbt sich violett. Spuren von überschüssigem Jod im Jodkalium erkennt man sofort durch Zusatz einer sehr geringen Menge von Essigsäure, welche eine, mit 2 bis 5 Proc. Stärke versetzte Lösung des Salzes gelb und jene sofort violett färbt; war das Jodür rein, so bleibt die Lösung farblos und die aufgeblähten Stärkekörner werden sofort violett. Die erwähnte, bemerkenswerthe Eigenschaft des Brom- und Jodkaliums bietet ein Mittel dar, um die Gegenwart von Stärkekörnern in vegetabilischen Geweben nachzuweisen: das Aufblähen der concentrischen Schichten der Stärke und ihre fast vollständige Lösung in Brom- und Jodkalium, welche ohne Einwirkung auf Cellulose sind; die Lösung der reinen Cellulose durch

1) Payen, Compt. rend. LXI p. 466; Annal. de chim. et de phys. (4) VI p. 221; Monit. scientif. 1865 p. 896; Chem. Centralbl. 1865 p. 1014.

2) Ueberschüssiges Jod kommt (in Deutschland wenigstens) im Jodkalium *nicht* vor, dagegen jodsaures Kali, welches eigenthümlicher Weise von Payen als Verunreinigung des Jodkaliums nicht erwähnt wird, obgleich gerade das Pariser Jodkalium jodsaures Kali in grösserer Menge enthält. Vergl. Mohr, Commentar zur preuss. Pharmacopoee 1863 p. 411.

das Schweitzer'sche Reagens, welches die Stärkekörner jahrelang auf das ungefähre 20fache Vol. aufgebläht erhält, Kupferoxyd an dieselbe abtritt, sie aber nicht löst; endlich das Aufblähen der Stärke in der Kälte und ihre Auflösung in einer warmen Lösung von Chlorzink (Béchamp) — alle diese Thatsachen zeigen, dass die Cellulose mit der Stärke isomer ist, und dass man nicht mit Nägeli die Stärke als aus Cellulose und Granulose bestehend annehmen darf, noch weniger, dass darin 6 verschiedene nähere Bestandtheile enthalten sind. Ohne Zweifel besteht die Stärke aus übereinandergelagerten Schichten, welche namentlich in ihrem Verhalten gegen Jod ein verschiedenes Verhalten zeigen, so dass man nur 2 verschiedene Substanzen darin annehmen kann, allein da durch verschiedene Aggregationsmittel die Unterschiede in dem Verhalten zu Jod schwinden, und da ferner sowol die indifferente Diastase als auch verschiedene Säuren die beiden Bestandtheile des Stärkekorns gleichzeitig oder nach einander in Dextrin und in Glykose umwandeln, so scheint es doch erlaubt zu sein, die Stärkekörner als aus einer einzigen Substanz bestehend zu betrachten, welche durch mehrere Grade von Cohäsion unterschieden sind. Diese letztere wird von aussen allmälig geringer. Der Verfasser zieht aus seinen Versuchen ferner den Schluss, dass die abwechselnde Entfärbung und Wiederfärbung einer überschüssiges Jod enthaltenden Jodstärke durch Erwärmung und Abkühlung auf eine abwechselnde Ausdehnung und Zusammenziehung der Stärketheilchen, nicht auf eine Verflüchtigung und Rückkehr des Jodes zurückzuführen ist. Was das zum therapeutischen Gebrauche bestimmte Jodkalium betrifft, so ist es wünschenswerth, dass man es nur im reinen Zustande verwendet. Wenn der Arzt Veranlassung hat, jodirtes Jodkalium zu verordnen, so würde man jenes mit bestimmten Mengen von Jod nach Vorschrift zu versetzen haben. Chevreul[1]) unterstützt die von Payen ausgesprochene Ansicht über das Jodkalium, da, wenn das käufliche neben kohlensaurem Kali auch noch überschüssiges Jod enthält, das Medicament offenbar in seinen Wirkungen nicht zuverlässig sein kann[2]).

Eine Fortsetzung dieser Versuche hat nach Payen[3]) noch einige neue Resultate geliefert, welche hier mitgetheilt werden sollen. In 5 Kubikcentim. einer bei 24° gesättigten Lösung von Jodkalium vertheilte man ein Decigramm Stärke. Die aufgeblähten Körner bildeten nach wenigen Secunden einen immer dicker werdenden Schleim. Nach Verlauf von 24 Stunden wurden 35 Kubikcentim. Wasser hinzugefügt

1) Chevreul, Compt. rend. LXI p. 473; Monit. scientif. 1865 p. 896.

2) Obige Aeusserungen seien im Jahresbericht als sprechendes Beispiel angeführt, welcher „Kohl" in den modernen Akademien der Wissenschaften mitunter zu Markte gebracht wird. D. Red.

3) Payen, Compt. rend. LXI p. 512; Monit. scientif. 1865 p. 897.

und 1 Stunde später brachte man das Gemenge, welches in 400 Kubikcentim. Flüssigkeit 1 Grm. Stärke enthält auf ein vorher befeuchtetes Filter. Nach 4 St. war der grösste Theil und nach 24 St. fast die ganze Lösung durch das Filter gegangen. Ein Zusatz von Jodkalium zu dieser klaren Lösung brachte eine intensiv violette Färbung hervor. Die durch das Jod gefärbte organische Substanz war durch die Einwirkung des Jodkaliums zusammengezogen worden; sie erschien in getrennten, suspendirten Flocken, welche sich allmälig zu Boden setzten. Es zieht also das Jodkalium, welches die Stärkekörner zuerst beträchtlich aufbläht und fast ganz auflöst, diese an Jod gebundene Substanz zusammen, so wie es verschiedene neutrale Salze und Säuren thun. Diese Zusammenziehung erfolgt noch auffälliger als durch Chlorkalium und Chlornatrium. In dem Verhalten von Chlorkalium und Chlornatrium zur blauen Jodstärke aus einer Lösung, die $^1/_{300}$ Stärke enthält, lässt sich eine gewisse Verschiedenheit beobachten, denn dieses blaue Jodür hat, wenn es durch eine gesättigte Lösung von Chlorkalium ($^1/_3$ vom Gesammtvolumen) abgeschieden und darauf durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak entfärbt worden ist, in weniger als 1 St. seine Eigenschaft, durch Neutralisirung mit überschüssiger Essigsäure wieder blau zu werden, verloren, während unter denselben Umständen Jodstärke, die durch Chlornatrium gefällt und durch Ammoniak entfärbt war, noch nach 5 St. die Eigenschaft durch Hinzufügung von Essigsäure wieder blau zu werden, beibehalten hatte. Bei den Versuchen, das Jodkalium nach dem von Gerhardt und Chancel angegebenen Verfahren zu reinigen, hat der Verf. mehrere Umstände beobachtet, welche auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses Jodürs Einfluss ausüben können. Nachdem er die schwach-alkalische Lösung soweit eingedampft hatte, dass sie für eine Temperatur von 90° gesättigt war, krystallisirte dieselbe gut; die Mutterlauge wurde bei Seite gesetzt, die Krystalle gewaschen und in reinem Wasser gelöst. Als beide Flüssigkeiten mit einander durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Essigsäure und 4 bis 5 Proc. Stärke verglichen wurden, zeigte sich, dass die Mutterlauge frei von überschüssigem Jod war, während die gelösten Krystalle bemerkbare Mengen davon enthielten. Die Affinität, welche das Jodkalium im Augenblicke seiner Krystallisation zu Jod besitzt, ist die Ursache, weshalb das überschüssige Jod durch die krystallisirenden Salze der Mutterlauge entzogen wird [1]).

---

1) Dr. Quesneville kritisirt in seinem Moniteur scientif. 1865 p. 897 obige Arbeit von Payen mit bekanntem Humor und sagt mit vielem Rechte, dass Payen, anstatt eine $7^1/_2$ Seiten lange Abhandlung zu schreiben, die nicht viel Beachtenswerthes enthält, besser gethan hätte, dem chemischen

Fuchs[1]) bereitet Jodkalium auf folgende Weise: Man übergiesst 100 Th. Jod in einer Porcellanschale mit 240 Th. destill. Wassers und setzt dann 75 Th. reines kohlensaures Kali und 30 Th. Eisenfeilspähne zu. Die Masse wird mit einem Pistill gut durchgearbeitet und stehen gelassen. Die Einwirkung geht langsam vor sich, wird aber durch einiges Erwärmen befördert; sobald die Entwickelung der Kohlensäure aufhört, wird unter stetem Umrühren zur Trockenheit verdampft und am besten noch einige Zeit im lauwarmen Trockenofen stehen gelassen, damit alles Eisenoxydul in Oxyd sich verwandle, dann in einer eisernen Pfanne unter Umrühren bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Der Glührückstand wird mit der möglichst geringsten Quantität destillirten Wassers vollkommen ausgelaugt, bis das ablaufende Wasser auf Glas oder Platin beim Verdunsten keinen Rückstand lässt. Die hierauf filtrirte Flüssigkeit reagirt gewöhnlich alkalisch und muss mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt werden, wonach das Jodkalium durch Abdampfen in Krystallen gewonnen wird.

Phosphor.

Beim Versenden von Phosphor[2]), namentlich auf grössere Entfernungen, ist es von Wichtigkeit, die zum Schutze nöthige Wassermenge möglichst zu reduciren. Grosse Blöcke, welche die Blechdosen fast ganz ausfüllen, sind wegen der unbequemen Handhabung und schwierigen Zerkleinerung zu verwerfen. Albright und Wilson[3]) in Oldbury verfahren auf folgende Weise: Eine Anzahl runder Scheiben von beliebiger Dicke und Grösse sind zu einem Cylinder auf einander geschichtet und jede Scheibe ist wieder vom Mittelpunkte aus in beliebig viele keilförmige Stücke zerschnitten. Bringt man den aus den einzelnen Scheiben zusammengesetzten Cylinder in eine Blechbüchse, so bedarf er sehr wenig Wasser, um immer darin ganz untergetaucht und der Einwirkung der Luft entzogen zu sein.

Die schwarze Modification des Phosphors bildet sich nach Blondlot[4]), wenn man durch Destillation gereinigten gewöhn-

---

Fabrikanten eine Methode anzugeben, nach welcher tadelloses Jodkalium dargestellt werden kann.

1) Fuchs, Dingl. Journ. CLXXVII p. 251; Chem. Centralbl. 1865 p. 959.

2) Jahresbericht 1859 p. 170.

3) Monatsblatt der Köln. Gewerbevereins 1865 Nr. 11; Dingl. Journ. CLXXVI p. 322; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 240; Polyt. Centralbl. 1865 p. 496.

4) Blondlot, Compt. rend. LX p. 830; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 80; Zeitschrift für Chemie (n. F.) 1865 p. 407; Dingl. Journ. CLXXVII p. 316; Chem. Centralbl. 1865 p. 576.

lichen Phosphor sehr langsam und zuweilen auch, wenn man ihn sehr schnell abkühlt. Er ähnelt dem gewöhnlichen Phosphor, nur ist er etwas weicher.

Ramon de Luna[1]) legte der Pariser Akademie Proben von Kalkphosphat (Phosphorit) vor, von welchem Minerale er mehrere sehr bedeutende Fundstätten in unmittelbarer Nähe der aus der Provinz Estremadura nach Portugal führenden Eisenbahnlinie entdeckt hat, eine sehr glückliche Lage, in Folge deren der Transport dieser für die Landwirthschaft so wichtigen Substanz sehr billig werden wird. Die eine dieser Lagerstätten befindet sich bei Montanchez, 6 Lieues von Caceres und 8 Lieues von Logrosan entfernt; das hier vorkommende Phosphat enthält im Maximum 85 Proc., im Minimum 50 Proc. reinen phosphorsauren Kalk. Die zweite, gleichfalls von de Luna entdeckte Ablagerung liegt eine halbe Stunde von Caceres entfernt und ist über 4 Quadratkilometer verbreitet; der dortige Phosphorit zeigt einen Gehalt von 72 Proc. $3CaO,PO_5$. Das neuerlich entdeckte Vorkommen bei Montanchez ist eben so reich, als das seit längerer Zeit bekannte von Logrosan und ist sehr merkwürdig. Der Phosphorit findet sich hier in der Kreideformation, in sehr bedeutender Menge namentlich im Quadersandstein; er zeigt faserige Textur, ein Umstand von praktischer Wichtigkeit, denn da das Mineral frei ist von kohlensaurem Kalk, so lässt es sich in Folge jener weniger geschlossenen Textur durch Schwefelsäure leichter zersetzen. Die Resultate der nachstehenden, von de Luna ausgeführten Analysen stimmen mit den von Bobierre und Friedel erhaltenen Resultaten fast gänzlich überein.

	Nr. 1 Phosphat von Caceres (reichste Sorte)	Nr. 2 desgleichen (ärmste Sorte)
Kieseliger, in Salpetersäure unlöslicher Rückstand	21,05	47,02
Bei Rothglühhitze entweichendes Wasser	3,00	1,33
Dreibasischer phosphorsaurer Kalk ($3CaO,PO_5$)	72,10	50,10
Eisenoxyd etc. und Verlust	3,85	1,55
	100,00	100,00

	Nr. 3 Phosphat von Montachez.
Dreibasischer phosphorsaurer Kalk	85,03
Kohlensaurer Kalk	10,35
Bei Rothglühhitze entweichendes Wasser	2,40
Eisenoxyd, Kieselerde etc.	2,22
	100,00

1) Ramon de Luna, Compt. rend. LVI p. 47; Monit. scientif. 1865 p. 688; Dingl. Journ. CLXXVII p. 495; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1516.

Bei der ganz unberechenbaren Wichtigkeit dieser so grossen Massen von phosphorsaurem Kalk für die spanische Landwirthschaft machte de Luna, namentlich auch durch den Umstand dazu bewogen, dass fast die ganze Lagerstätte von Logrosan englisches Eigenthum ist, in einem besonderen Werkchen „*Ueber die Zukunft der spanischen Landwirthschaft*“ auf die Calamität aufmerksam, welche für Spanien unfehlbar daraus entstehen würde, wenn auch diese neuentdeckten, reichen Lagerstätten von Phosphorit in englische Hände kämen — Lagerstätten, welche de Luna in Hinsicht auf ihre ungemein bedeutende agronomische Wichtigkeit als ein neues Peru für Spanien betrachtet.

Statistica über Phosphorproduktion und Verbrauch. An Phosphor produciren

Frankreich und Italien	2000 Ctr.
Zollverein und Oesterreich	1800 „
England	1500 „
Summa	5300 Ctr.

Von dem Erfahrungssatze ausgehend, dass 100 Ctr. Knochen 8 Ctr. Phosphor liefern, braucht man zu obigem Quantum Phosphor 66,250 Ctr. Knochen, denen man in der Phosphorfabrikation nur $^2/_3$ ihres Phosphors entzieht. 6200 Ctr. Phosphorsäure bleiben mithin in den Rückständen. Man wird wol annehmen können, dass noch nicht 0,5 Proc. der jährlich in Europa abfallenden und gesammelten Knochen der Phosphorfabrikation anheimfällt. Die Zufuhr von Phosphorsäure durch den Sombrerit, Apatit, Fisch- und Vogelguano, sowie durch die aus dem Meer stammenden Nahrungsmittel [1]) deckt reichlich den Ausfall, welcher dem Ackerbau durch die Darstellung des Phosphors erwachsen könnte. Von den jährlich producirten 5300 Ctrn. Phosphor consumiren die Pharmaceuten und die chemischen Laboratorien sicher mindestens 300 Ctr. Die übrigen 5000 Ctr. wandern in die Zündholzfabriken. Der Phosphorverbrauch zur Herstellung der Zündrequisiten, das Gleichbleiben der gegenwärtigen Ausdehnung dieser Industrie vorausgesetzt, könnte auf die Hälfte vermindert werden, wenn die Zündmasse rationeller bereitet würde. Es ist zweifellos, dass in Hinsicht auf Phosphorersparniss noch Erkleckliches geleistet werden kann; die Zündholzfabrikanten Englands und Frankreichs verschwenden geradezu den Phosphor! Was die so vielfach aufgestellte Behauptung betrifft, die Fabrikation des Phosphors sei ein Eingriff in den natürlichen Kreislauf der landwirthschaftlichen Stoffwelt, so ist derselbe wol kein stören-

1) Es wäre von Interesse, auf Grund handelsstatistischer Erhebungen zu ermitteln, wie viel, bei dem enormen und in steter Zunahme begriffenen Verbrauche an Seefischen und Seeprodukten überhaupt in Deutschland den Binnenländern aus dem Meere stammende Phosphorsäure zugeführt wird.

der und bei weitem kein so grosser als der durch die Spodium- und Wichsefabriken, die unendlich grössere Mengen von Knochen den Zwecken der Agricultur entziehen, nicht zu reden von der Phosphorsäure in den Knochen unserer Altvordern, die wir, frommer Sitte huldigend, immer noch Bedenken tragen, dem Kreislaufe des Lebens zurückzugeben.

Kohlensäure.

In der Bleiweissfabrik zu St. Denis (*Dép. de la Seine*), wo das Bleiweiss nach Berthier's Verfahren durch Zersetzen von basisch essigsaurem Bleioxyd mittelst Kohlensäure dargestellt wird, verwendet Ozouf[1]) zur Bereitung reiner Kohlensäure eine Methode, die Barreswil in einem Bericht an die *Soc. d'encour.* als industriell ganz neu bezeichnet und die auch für andere Zwecke empfehlenswerth sein dürfte. Es werden nämlich die Gase, die durch Verbrennen von Kokes in einem mit feuerfesten Steinen ausgekleideten Ofen erzeugt werden, in einen Cylinder geführt, durch den ein Wasserstrom geleitet wird, so dass sie hier erkalten und gewaschen werden. Aus diesem Cylinder werden die Gase durch eine Luftpumpe nach einer Reihe von Eisenblechbehältern geschafft, in denen sich eine kalte Lösung von kohlensaurem Natron von ca. 9° B. befindet. Die Behälter, in Form von liegenden Cylindern, stehen durch gebogene Röhren in Verbindung und zwar je der obere Theil des einen mit dem untern des folgenden; jeder ist mit einem Rührwerk versehen, das durch Riemen bewegt wird. Die Flüssigkeit, die continuirlich erneuert wird, geht von dem einen Behälter zum andern, bis sie zuletzt unter Bildung von doppeltkohlensaurem Natron alle Kohlensäure der Verbrennungsgase aufgenommen hat; die nicht absorbirten Gase, wie Stickstoff, Kohlenoxyd etc. werden aus dem letzten Cylinder abgeführt. Die Lösung von doppeltkohlensaurem Natron wird in einen Cylinder gepumpt, in dem sie mittelst Dampf auf 100° C. erwärmt wird; hier giebt sie ihre überschüssige Kohlensäure ab und wird nach dem Erkalten in die oben erwähnten Behälter zurückgepumpt, um wieder zur Aufnahme von Kohlensäure aus den Verbrennungsgasen verwendet zu werden. Die durch die Wärme ausgetriebene Kohlensäure ist mit viel Wasserdampf vermischt, der auf dem Wege nach dem Kohlensäuregasometer durch kaltes Wasser condensirt und wieder zur ursprünglichen Lösung zurückgegeben wird, um deren Dichtigkeit möglichst unverändert zu erhalten.

---

1) Ozouf, Bullet. de la société d'encouragement 1865 Mars p. 131; Juin p. 361; Dingl. Journ. CLXXVII p. 221; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1369; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 215.

Sauerstoffgas.

Th. Fleitmann[1]) beschreibt ein technisch brauchbares Verfahren zur Darstellung des Sauerstoffgases. Erwärmt man eine klare concentrirte Lösung von Chlorkalk mit frisch bereitetem Kobaltsuperoxyd, so findet bei einer Temperatur von 70 — 80° C., unter schwachem Aufschäumen der Flüssigkeit, eine regelmässige, leicht regulirbare Entwickelung von Sauerstoffgas statt. Nach den Beobachtungen des Verf. wird dabei sämmtlicher Sauerstoff des unterchlorigsauren Kalkes frei; in Berührung mit Kobaltsuperoxyd zerfällt derselbe vollständig in Chlorcalcium und Sauerstoff. Das Kobaltsuperoxyd soll fortwährend dem unterchlorigsauren Kalk Sauerstoff entziehen, in ein sauerstoffreicheres Oxyd übergehen und dieses wieder in Sauerstoff und ein sauerstoffärmeres Oxyd zerfallen [2]). Die Chlorkalklösung muss klar sein; bei Anwendung einer milchigen findet starkes Schäumen und leicht ein Uebersteigen derselben statt. Die klare concentrirte Lösung von Chlorkalk bereitet man sich am zweckmässigsten in der Weise, dass man einen Theil des Chlorkalks mit Wasser behandelt und die erhaltene Lösung nach dem Absitzenlassen des unlöslichen Antheils abgiesst und mit einem neuen Antheil Chlorkalk zusammenbringt u. s. f. Den sich absetzenden, nicht vollständig erschöpften Chlorkalk behandelt man nochmals mit Wasser und benutzt die erhaltene Lösung zum Ausziehen von einer neuen Menge Chlorkalk. Auf diesem Wege gelingt es leicht, eine concentrirte Lösung von einem Chlorkalk von 35 Proc. Chlorgehalt zu erhalten, die das 25—30fache ihres Volum Sauerstoff liefert. Die Menge des zuzusetzenden Kobaltsuperoxyds ist sehr gering, $^1/_{10}$—$^1/_2$ Proc. (vom Gewicht des Chlorkalkes) ist genügend. Dieselbe kann wieder zur Zersetzung neuer Chlorkalkmengen dienen. Statt des frisch bereiteten Kobaltsuperoxyds kann man auch die entsprechende Menge eines löslichen Kobaltsalzes zur Chlorkalklösung fügen, es entsteht dann sofort Kobaltsuperoxyd. Im kleinen Maassstabe lässt man diese Gasentwickelung in einem Glaskolben vor sich gehen; bei vor-

1) Th. Fleitmann, Ann. der Chemie und Pharm. CXXXIV p. 64; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 104; Ann. de chim. et de phys. (4) V p. 507; Schweizer polyt. Zeitschr. 1865 p. 55; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 257; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865 p. 565; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1163 und 1218; Chem. Centralbl. 1865 p. 695; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 278; Dingl. Journ. CLXXVII p. 157.

2) Thiehl hebt (Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 257) mit vielem Rechte hervor, dass das Verhalten des Kobaltsuperoxydes zu Chlorkalk an das analoge des Braunsteins zu Wasserstoffsuperoxyd erinnere. Vergl. die Theorie von Robbins' Verfahren der Sauerstoffdarstellung, Jahresbericht 1864 p. 187.

sichtigem Erwärmen kann man denselben bis zu $^7/_8$ seines Inhalts mit der Flüssigkeit anfüllen. Zu der Ausführung im Grossen empfiehlt der Verf. Dampfkessel, welche die Verwendung des Sauerstoffs unter einem höhern Druck als Gebläse gestatten. Dieses Verfahren empfiehlt sich durch gleichmässige, leicht regulirbare Gasentwickelung bei niedriger Temperatur und grösserer Billigkeit im Vergleich zu dem so häufig angewendeten Verfahren, Sauerstoff aus chlorsaurem Kali darzustellen.

R. Böttger[1]) bemerkt zu vorstehendem Verfahren, dass die Beobachtung der Entwickelung von Sauerstoffgas beim Erhitzen einer Chlorkalklösung mit etwas Kobaltsuperoxyd von ihm — und zwar schon im Jahre 1851 — gemacht worden sei. Nach Böttger's Beobachtungen bilden sich beim Aufeinanderwirken von Chlorkalk und Kupferoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Kobaltoxydhydrat oder Nickeloxydhydrat in mässig erhöhter Temperatur eigenthümliche, von Frémy entdeckte, zur Zeit aber noch wenig untersuchte Metallsäuren, d. h. Verbindungen, die ausserordentlich leicht einen Theil ihres grossen Sauerstoffgehaltes bei etwas erhöhter Temperatur in Freiheit treten lassen, sich aber nach erfolgter Desoxydation sogleich wieder des Sauerstoffs der unterchlorigen Säure im Chlorkalk bemächtigen, um denselben gleichfalls wieder in Freiheit treten zu lassen und so eine continuirliche Entwickelung des reinsten Sauerstoffgases zu veranlassen, so lange noch unzersetzter Chlorkalk vorhanden ist. Kupferoxydhydrat dürfte sich zu einer solchen Sauerstoffbereitung wegen seiner Wohlfeilheit besser empfehlen, als Kobaltoxydhydrat (Kobaltsuperoxyd); eine und dieselbe kleine Quantität kann unausgesetzt benutzt werden[2]).

Nach einer Mittheilung von C. Wicke[3]) ist jedoch die Zerlegung der unterchlorigsauren Salze durch die Superoxyde des Nickels und Kobalts vor Böttger schon von Winkelblech[4]) wahrgenommen worden, der in seiner Abhandlung über die Kobaltoxyde sagt, dass die Niederschläge, welche durch unterchlorigsaure Alkalien in Nickel- oder Kobaltlösungen erhalten werden, das überschüssige unterchlorigsaure Natron unter Entwickelung von Sauerstoffgas zerlegen. Wicke[5]), welcher die Existenz einer höheren Oxydationsstufe des

1) R. Böttger, Journ. für prakt. Chemie XCV p. 309; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 310; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1303; Polyt. Notizbl. 1865 p. 268.

2) Auch H. Reinsch macht einige Bemerkungen zu Böttger-Fleitmann's Methode der Sauerstoffdarstellung, ohne jedoch etwas Neues zu bringen. Vergl. N. Jahrbuch für Pharm. XXIV p. 94 und Zeitschr. für Chemie (n. F.) II (1866) p. 31.

3) C. Wicke, Zeitschrift für Chemie 1865 p. 308.

4) Winkelblech, Annal. der Pharm. XIII p. 255.

5) C. Wicke, Zeitschrift für Chemie 1865 p. 87.

Nickels von der Zusammensetzung Ni_4O_7 nachgewiesen hat, glaubt, dass die Zerlegung, auf welche Fleitmann's Sauerstoffdarstellung sich gründet, in folgender Weise geschehe:

$$4NiO + 2(NaO, ClO) = 2NaCl + Ni_4O_7 + O;$$

beim Erwärmen tritt dann noch 1 At. Sauerstoff aus und das mit beständigem Oxyd $Ni_4O_6 = 2Ni_2O_3$ bleibt zurück. Fügt man nun von Neuem unterchlorigsaures Natron hinzu, so bildet sich wieder das Oxyd Ni_4O_7 neben freiem Sauerstoff

$$2Ni_2O_3 + NaO, ClO = Ni_4O_7 + O + NaCl$$

und somit ist es klar, dass man mit einer gegebenen Menge Nickeloxydul oder Nickelsuperoxyd unbegrenzte Qualitäten eines unterchlorigsauren Salzes in angegebener Weise zerlegen kann. Beim Kobaltoxyd findet der Process wahrscheinlich in ähnlicher Weise statt. (Nach den Angaben von Geuther [Journ. für prakt. Chemie XCII p. 87] könnte man auch annehmen, dass Kobaltsuperoxyd den Chlorkalk unter Bildung von unterchlorigsaurem Kobaltsuperoxyd zersetze und dass letztere Verbindung, deren Existenz allerdings hypothetisch ist, in Sauerstoff und Kobaltchlorür zerfällt.)

Archereau[1]) (in Paris) will Sauerstoff in einem Ofen, der auf einem ähnlichen Princip beruht, wie Siemens' Regenerator[2]), durch Zersetzen von Gyps mittelst Kieselsäure[3]) darstellen. Ein Gemenge von Quarzsand und Gyps soll so hoch erhitzt werden, dass sich einerseits kieselsaurer Kalk und andrerseits ein Gemisch von schwefliger Säure und freiem Sauerstoff bildet; letzteres soll abgekühlt und einem Druck von 3—4 Atmosph. unterworfen werden, um die

---

1) Archereau, Les mondes 1865 p. 319; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 57; Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 19; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1566; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 308 u. 318.

2) Jahresbericht 1862 p. 354 u. 732; 1863 p. 402.

3) Tilghmann hat sich schon 1847 ein ähnliches Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff und schwefliger Säure aus Gyps patentiren lassen. Vergl. Rep. of patent-invent. 1847 p. 160; Dingl. Journ. CVI p. 196. Ebenso auch Kuenzi (Jahresbericht 1858 p. 95). Weit eher als Gyps würde sich Kieserit $MgO, SO_3 + HO$ eignen, besonders wenn man denselben mit Borsäure zersetzt. 1 Kilogr. Kieserit giebt 115,9 Grm. oder 80,9 Liter Sauerstoffgas. Die verdichtete schweflige Säure könnte zur künstlichen Eiserzeugung dienen. Die zurückbleibende borsaure Magnesia lässt sich durch wässrige schweflige Säure zerlegen in Borsäure, die zum Zersetzen neuer Kieseritmengen dient, und in Magnesiasulfit, welches als Bleichsalz Verwendung finden, oder durch Aussetzen an die Luft wieder in Magnesiasulfat übergeführt werden kann. Die fruchtbare Idee, ein permanentes Gas von einem coërciblen durch Druck zu trennen und eins der beiden Gase dadurch der technischen Benutzung zuzuführen, rührt unseres Wissens von Babbage*) her. (D. Red.)

*) Ch. Babbage, Ueber Maschinen- und Fabrikwesen, Berlin 1833 p. 246 u. 456.



schweflige Säure grösstentheils zu verdichten und den Sauerstoff für sich zu erhalten, der vorher durch Kalkmilch geleitet wird. Die schweflige Säure soll dann wie gewöhnlich in Schwefelsäure übergeführt werden; Archereau glaubt so den Sauerstoff mit einem Aufwand von höchstens 0,35 Frcs. pro Kubikmeter darstellen zu können. (In Paris hat sich eine Gesellschaft gebildet — ob sie noch besteht ist der Red. nicht bekannt — um das nach Archereau's Verfahren dargestellte Sauerstoffgas bei der Gasbeleuchtung zu verwenden. Neben den Gasröhren sollen Röhren für den Sauerstoff gelegt werden, der mit dem Leuchtgase bei dessen Austritt aus dem Brenner vermischt werden soll. Nach den Angaben der Gesellschaft soll die Leuchtkraft des Gases, das in Sauerstoff brennt, 8 mal grösser sein als beim Brennen in atmosphärischer Luft, der Gasverbrauch würde also nur $^1/_8$ des jetzigen betragen und nach Abzug der Kosten für den Sauerstoff die Beleuchtung immer noch 50—60 Proc. billiger sein; ausserdem wäre das Licht viel weisser und glänzender.)

Nach Calevaris[1]) (in Genua) soll Sauerstoff billig dadurch dargestellt werden können, dass man ein Gemisch von Braunstein und Quarzsand auf beginnende Rothglut erhitzt. Entsprechend der Formel $MnO_2 + SiO_3 = MnO, SiO_3 + O$ wird dabei Sauerstoff frei. In Genua kosten 20 Ctr. gepulverter Braunstein von 85—90 Proc. 20—24 Frcs.; da sie etwa 115 Kubikmeter Sauerstoff geben, so kostet 1 Kubikmeter des letztern, wenn man Brennmaterialaufwand und Handarbeit zu 20 Frcs. annimmt, 0,39—0,40 Frcs.

H. Schwarz[2]) (früher in Breslau, nun in Gratz) giebt bezüglich der Sauerstoffdarstellung bemerkenswerthe Notizen. In England wird Sauerstoffgas besonders während der Wintersaison vielfach zur Erzeugung des Drummond'schen Kalklichtes für *Dissolving views*, Nebelbilder und andere Effecte der Laterna magica verwendet. Die Schausteller solcher Experimente in Theatern u. s. w. bereiten sich das Sauerstoffgas nicht selbst, sondern lassen sich ihre Säcke aus Kautschukzeug von einem Chemiker füllen. Ein Photograph in Manchester, der sich hiermit beschäftigte, wurde durch die Explosion seiner Retorte nebst seinem Sohne getödtet. Er hatte die gewöhnliche Mischung aus Braunstein und chlorsaurem Kali angewendet, leider aber vergessen, eine kleine Probe des Gemisches vorher zu probiren. Da nun sein Braunstein mit 25 Proc. Steinkohlenruss verfälscht worden war, so musste eine furchtbare Explosion eintreten. Der Kaufmann,

---

1) Calevaris, Les Mondes 1865 p. 511; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 308.

2) H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 7; Polyt. Centralbl. 1865 p. 812.

welcher ihm diesen verfälschten Braunstein verkauft hatte, ist ermittelt und wegen Todtschlags vor Gericht gestellt. (Nach Münch[1]) kann der Braunstein mit Vortheil durch Eisenoxyd — Colcothar — ersetzt werden.) Referent kennt einen ähnlichen, zwar nicht lethal verlaufenden Fall, wo statt Braunstein Schwefelantimon irrthümlich genommen worden war, und benutzt die Gelegenheit, Alle diejenigen, welche mit Sauerstoffgas experimentiren wollen, auf die unerlässliche Vorsicht aufmerksam zu machen, dass man nämlich kleine Mengen der anzuwendenden Substanzen vorher auf einem Bleche, einer Messerspitze etc. glüht, ehe man die Mischung und Erhitzung der ganzen Masse vornimmt. In England verkauft man übrigens jetzt das Robbins' Gemisch[2]) von Bariumsuperoxyd und saurem chromsauren Kali, welches, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, schon in der Kälte Sauerstoffgas in reichlicher Menge entwickelt, zu ziemlich billigem Preise.

J. J. Pohl[3]) giebt eine Zusammenstellung der Ausbeute an Sauerstoff nach den gebräuchlichsten Darstellungsweisen (reine Materialen vorausgesetzt), die wir zur Ergänzung der früheren Arbeiten von H. Deville und H. Debray[4]) mittheilen:

Darstellungsart.	*Gelieferter Sauerstoff*	
	in Grammen.	*in Litern* bei 0° und 760 Millim.
1) 1 Kilogr. chlorsaures Kali stark geglüht oder mit 0,5 Kilogr. Braunstein oder 1 Kilogr. Eisenoxyd erhitzt	391,2	273,5
2) 1 Kilogr. Braunstein geglüht	122,6	85,7
3) 1 Kilogr. Braunstein mit 1126,4 Grm. englischer Schwefelsäure erhitzt	83,9	128,5
4) 1 Kilogr. Quecksilberoxyd erhitzt	74,1	51,2
5) 1 Kilogr. zweifach-chromsaures Kali mit 1319,2 Grm. englischer Schwefelsäure erhitzt	161,5	112,9
6) 1 Kilogr. Kalisalpeter vorsichtig geglüht	159,1	111,2
7) 1 Kilogr. Natronsalpeter vorsichtig geglüht	188,2	131,5
8) 1 Kilogr. Bariumsuperoxyd geglüht	189,3	132,4

1) Vergl. J. J. Pohl, Lehrbuch der chem. Technologie, Wien 1865 p. 186.
2) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 187.
3) J. J. Pohl, Lehrbuch der chem. Technologie, Wien 1865 p. 189.
4) Jahresbericht 1861 p. 191.

Darstellungsart.	Gelieferter Sauerstoff	
	in Grammen.	in Litern bei 0° und 760 Millim.
9) 1 Kilogr. Chlorkalk (CaClO)	132,2	92,4
10) 1 Kilogr. entwässerter Zinkvitriol beim Glühen	110,2	77,0
11) 1 Kilogr. englische Schwefelsäure durch Glühen zerlegt	163,3	114,2
12) 1 Kilogr. Wasser durch Elektrolyse zerlegt	888,9	621,7

Schönbein[1]) giebt eine einfache Methode der Darstellung von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd[2]) an. Schüttelt man amalgamirte Zinkspäne (Zinkamalgam) mit ein wenig destillirtem Wasser in einer sehr geräumigen lufthaltigen Flasche nur wenige Secunden lebhaft zusammen, so sieht man das Wasser dadurch theilweise durch Aufnahme von Sauerstoff, unter gleichzeitiger Bildung von Zinkoxyd, in Wasserstoffsuperoxyd sich verwandeln. Da man diese interessante Flüssigkeit auf solche Weise als ein völlig säurefreies, chemisch reines Präparat erhält, in welchem sich weder Spuren von Zink, noch Spuren von Quecksilber entdecken lassen, und dasselbe sich überdies ziemlich lange unzersetzt aufbewahren lässt, so erscheint es sehr wünschenswerth, dass man damit auch Versuche in medicinischer Beziehung anstelle.

Graphit.

H. Weger[3]) (in Nürnberg) hat eine Monographie über den Graphit veröffentlicht, in welcher er, nach geschichtlichen Notizen über das Bekanntwerden desselben, die chemischen Eigenschaften, das Vorkommen des Graphits in geologischer und technischer Hinsicht und die Verwendungen in der Technik [mit vollständiger Benutzung der einschlägigen Literatur[4])] schildert. Die Arbeit ist das Ausführlichste, was bisher über Graphit veröffentlicht worden ist.

1) Schönbein, Jahresbericht des physik. Vereines in Frankfurt 1863/64 p. 27.

2) Jahresbericht 1862 p. 242.

3) H. Weger, Abhandlungen der naturhistor. Gesellschaft zu Nürnberg 1864 Bd. III p. 167—197.

4) Die Arbeiten Abel's über den Werth des Graphitirens des Schiesspulvers, und die Mathiessen's über das elektrische Leitungsvermögen des Brodie'schen Graphits (vergl. A. W. Hofmann, Report by the Juries, London 1863 p. 90) sind jedoch nicht erwähnt.

Graphon oder Graphium. A. W. Hofmann[1]) referirt in seinem Ausstellungsberichte über die Brodie'schen Untersuchungen über den Graphit in folgender Weise. Während die Chemiker seit langer Zeit angenommen, dass die drei Körper Holzkohle, Graphit und Diamant nur allotropische Modificationen eines und des nämlichen Körpers seien, welchem man den generischen Namen Kohlenstoff gegeben hat, haben Brodie's Arbeiten gezeigt, dass der Graphit keineswegs nur als ein allotropischer Zustand des Kohlenstoffs betrachtet werden könne, er gehe ganz andere Verbindungen ein und habe auch ein anderes Aequivalent. Deshalb sei es nothwendig, den Graphit unter den Elementen mit einem besondern Namen zu bezeichnen. Brodie wählt den Namen Graphon oder Graphium. Von den vielen Unterschieden, welche Kohle und Graphit in chemischer Hinsicht zeigen, sei nur einer der hervorragendsten angeführt: Erhitzt man gewöhnliche Kohle (Russ- oder Zuckerkohle) mit einem oxydirenden Gemisch (aus 1 Th. Salpetersäure und 1 Th. Schwefelsäure bestehend), so oxydirt sie sich schnell und giebt zur Bildung einer schwarzen Substanz Veranlassung, die in dem Säuregemenge löslich ist, aber daraus durch Wasser gefällt wird. Dieser Niederschlag ist nach dem Waschen und Trocknen in sauren Flüssigkeiten und Salzlösungen nicht löslich, löslich dagegen in reinem oder alkalisch gemachtem Wasser. Behandelt man in gleicher Weise Graphit, so nimmt derselbe eine violette Färbung an und zerfällt in der Flüssigkeit; nach dem Waschen mit Wasser zeigt das Produkt von neuem das Ansehen des Graphits, hat aber eine dunklere Farbe angenommen. Diese Substanz ist unlöslich in allen Reagentien. Sie enthält ausser Kohlenstoff, Sauerstoff, die Elemente des Wassers und der Schwefelsäure. Letztere kann ihr selbst beim Kochen mit starker Kali- oder Natronlauge nicht entzogen werden. Eigenthümlich ist ihr Verhalten in der Wärme. Setzt man nämlich die Substanz der Rothglühhitze aus, so schwillt sie ausserordentlich stark und wurmförmig auf (an die Erscheinung bei der Bildung der gegenwärtig üblichen Pharaoschlangen durch Zersetzen von Schwefelcyanquecksilber erinnernd. D. Red.), wie übrigens schon Schafhäutl[2]) und Marchand[3]) gezeigt haben, und verwandelt sich dabei in äusserst fein zertheilten Graphit. Behandelt man Graphit mit einem oxydirenden Gemenge, bestehend aus chlorsaurem Kali und rauchender Salpetersäure, so verwandelt er sich in gelbe glänzende Krystallschuppen, welche sich als Säure verhalten und Graphitsäure genannt wurden.

---

1) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 89 (französische Uebersetzung von Frau Pauline Kopp im Monit. scienti: 1864 p. 792).
2) Schafhäutl, Journ. f. prakt. Chemie XXI p. 153; LXXVI p. 300
3) F. Marchand, Journ. für prakt. Chemie XXXV p. 320.

Aus Brodie's Untersuchungen entwickelte sich ein Verfahren der Reinigung des Graphits, welches ihn zugleich in einen Zustand der Zertheilung überführt, welches auf mechanischem Wege nicht zu erreichen ist. Dasselbe[1]) besteht darin, dass er den vorher gepulverten Graphit mit chlorsaurem Kali ($^1/_{20}$—$^1/_{16}$ vom Gewicht des Graphites) mengt und zu dem Gemenge concentrirte Schwefelsäure (von 1,8 spec. Gew.), das doppelte Gewicht vom angewendeten Graphit, setzt. Man erhitzt vorsichtig, bis die anfangs reichliche Entwickelung von chloriger Säure nachlässt; man lässt erkalten, bringt die Masse in Wasser und wäscht sie durch Decantation aus. Nach dem Trocknen erhitzt man die Masse in einem Ofen bis zum Rothglühen und reibt die entstandene lockere Masse mit Wasser zusammen, auf deren Oberfläche der Graphit schwimmt, während die Kieselerde, das Eisenoxyd und überhaupt die Unreinigkeiten, die dichter sind als Wasser, auf dessen Boden sich ansammeln. Der so erhaltene Graphit ist absolut rein. Wendet man als Rohmaterial nicht schuppigen Graphit, sondern, wie es gewöhnlich der Fall ist, die derbe Varietät an, so setzt man, wenn beim Erwärmen mit der oxydirenden Mischung die chlorige Säure sich zu entwickeln aufgehört hat, etwas Fluornatrium hinzu, dessen Fluorwasserstoffsäure die Kieselerde löst und in Form von Fluorsilicium entfernt. Der so präparirte Graphit rivalisirt mit den besten Sorten des natürlichen Graphits und kann Anwendung finden zur Bleistiftfabrikation, zum Lüstriren des Kanonenpulvers, zur Herstellung der Graphittiegel, als Elektricitätsleiter etc.

F. Gottschalk[2]) macht bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Graphitsäure, welcher er die Formel $Gr_6H_6O_{18}$ ($Gr = 33$) giebt, auch einige Beobachtungen über den Graphit und über dessen Verhalten zu Säuren, die mit denen von Brodie nicht harmoniren. Im Brodie'schen Säuregemisch konnte er in keinem Stadium der Einwirkung an dem Graphit selbst eine Purpurfärbung wahrnehmen. Es zeigte sich ferner, dass der Graphit die Schwefelsäure oder die salpetrige Säure nur mechanisch, aber nicht chemisch gebunden enthalte. Durch Auskochen mit Wasser kann dem Produkte die Säure entzogen und dasselbe in sich nicht aufblähenden Graphit übergeführt werden.

---

1) R. Wagner, Amtlicher Bericht über die Industrieausstellung zu London 1862, Berlin 1863, Bd. I p. 416.

2) F. Gottschalk, Journ. für prakt. Chemie XCV p. 321; Chem. Centralbl. 1865 p. 851.

Siliciumverbindungen.

Die Bemerkungen über die technische Wichtigkeit des Fluorsiliciums und seiner Zersetzungsprodukte mit Wasser (Kieselflusssäure und Kieselerde), welche von der Redaktion des Jahresberichts im Jahre 1863 [1]) gemacht wurden, sind, wie es scheint, auf einen fruchtbaren Boden gefallen und von verschiedenen Seiten ist man bemüht gewesen, ein Verfahren zur Darstellung von Fluorsilicium im grossen Maassstabe aufzufinden. Man ist dabei von der Beobachtung Gay-Lussac's ausgegangen, nach welcher beim Zusammenschmelzen von Flussspath mit Kieselerde bei hoher Temperatur Fluorsilicium entweicht, vielleicht auch von der der Metallurgie entlehnten Thatsache, dass Flussspath namentlich für kieselige Erze ein vortrefflicher Zuschlag ist, indem sein Fluorgehalt einen Theil des Siliciums als Fluorsilicium wegführt [2]). Nach Gay-Lussac's Verfahren erhält man jedoch nur 30 Proc. des im Fluorcalcium enthaltenen Fluors. Es lassen sich aber 66 bis 68 Proc. gewinnen, wenn man nach dem Patente von E. Karcher und C. M. Tessier du Motay [3]) (in England auf den Namen R. A. Brooman am 14. Juni 1864 ertheilt) arbeitet. Schmilzt man nämlich in einem mit Ableitungsrohr versehenen verschlossenen Tiegel 11 Aeq. Kieselerde und 18 Aeq. Fluorcalcium in Gegenwart von Kohle, so erhält man neben Kohlenoxydgas 4 Aeq. Fluorsilicium (= 66 Proc. vom Fluorgehalt). Nimmt man mehr Kohle und Kieselerde und setzt als Flussmittel Thon hinzu, so erhält man 68 Proc. Fluor. (Ein Zusatz von Kryolith wäre sicher zweckentsprechender. D. Red.) Im Grossen, sagen die Patentinhaber, könne man eines der folgenden Verfahren benutzen: a) Trockne Blöcke, aus 11 Aeq. Kieselerde, 18 Aeq. Fluorcalcium, 30 Aeq. Kohle und ausserdem Thon enthaltend, werden in einer Muffel oder Retorte bis zum Schmelzen erhitzt; das sich entwickelnde Fluorsilicium wird in Wasser geleitet; b) in einem Schachtofen (eine Art Eisenhohofen) schmilzt man obige, aber ohne Kohle dargestellte Blöcke, mit so viel Kohle, als zur Reduktion der Kieselerde nöthig ist. (Wenn man die lehrreichen Versuche von Berthier [4]) über das Verhalten des Flussspathes zu Quarz und Thon [5]) beim Zu-

1) Jahresbericht 1863 p. 345.

2) B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl., Freiberg 1861, Bd. I p. 168.

3) R. A. Brooman, London Journ. of arts 1865 July p. 16; Dingl. Journ. CLXXVII p. 171; Chem. Centralbl. 1865 p. 942; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 275.

4) Berthier, Traité des essais par la voie sèche I p. 480. (In der deutschen Bearbeitung von C. Kersten, Leipzig 1835, Bd. I p. 424.)

5) Die Berthier'schen Versuche sind auch theilweise angeführt in Percy, Metallurgy, London 1861, Vol. I p. 43 (in der von Fr. Knapp

sammenschmelzen, Versuche, die von obengenannten Patentträgern unberücksichtigt geblieben sind, näher in's Auge fasst, so liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass man die Darstellung des Fluorsiliciums mit der Ausbringung gewisser Metalle aus ihren Erzen wird verbinden können, dadurch, dass man Schlacke durch Flussspathzusatz zu bilden sucht und die Gichtgase auffängt. D. Red.)

F. Stolba[1]) hebt die Bedeutung der Kieselflusssäure für die chemische Analyse (zum Fällen von Kali-, Natron- und Barytverbindungen) hervor. Derselbe[2]) giebt ferner Beiträge zur Kenntniss des Kieselfluorbariums (siehe *Barytpräparate*). Frickenhaus[3]) will sich der Flusssäure zum Entkalken des Zuckersaftes in der *Rübenzuckerfabrikation* (s. d.) bedienen.

besorgten deutschen Ausgabe, Bd. I p. 46) und Th. Scheerer, Lehrbuch der Metallurgie 1848 Bd. I p. 31. Die von Bredberg (unter Beihülfe von Fittinghoff und Holmgren) im Jahre 1829 angestellten Versuche über das Verhalten des Flussspathes beim Zusammenschmelzen mit Quarz, Feldspath u. s. w. — vergl. Journal für technische und ökonomische Chemie 1831 Bd. XII p. 274—283 — sind eigenthümlicher Weise von der gesammten metallurgischen Literatur unbeachtet gelassen worden.

1) F. Stolba, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 24; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 116.

2) F. Stolba, Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 22.

3) Frickenhaus, Dingl. Journ. CLXXVI p. 166.

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

α) *Anorganische.*

Ammoniak und Ammoniaksalze.

Das Ammoniakgas findet gegenwärtig nicht nur Anwendung zur Erzeugung von künstlichem Eis[1]), sondern auch als Betriebskraft und zum Luftleermachen von Tonnen, Fässern etc. Die von Tellier und Flandrin[2]) vorgeschlagene Verwendung des Ammoniakgases als Betriebskraft, gründet sich auf die Eigenschaft dieses Gases, sich in Wasser leicht zu lösen und sich (durch eine Temperatur von — 40° C. oder einen Druck von ca. 8 Atmosphären) in eine Flüssigkeit verwandeln zu lassen. Die Absicht scheint mehr, gewissermaassen ein Kraftmagazin zu schaffen, das im Grossen dargestellt und leicht an solche Stellen, wo man die Dampfkraft nicht verwenden kann, transportirt werden kann, als die Dampfmaschine etc. zu verdrängen. Nach den dürftigen Mittheilungen, welche der Pariser Akademie darüber von den Urhebern des neuen Verfahrens gemacht worden sind, wäre der Plan etwa der, dass Ammoniakgas fabrikmässig flüssig gemacht, nach dem Gebrauchspunkte gebracht und hier in einen Cylinder eingelassen würde, wo es mit einem Drucke von ca. 8 Atmosph. einen Kolben vorschöbe. Ist der Kolben am Ende des Cylinders angelangt, so wird der Zutritt von Ammoniak durch einen Hahn abgesperrt, dagegen der Raum hinter dem Kolben mit einem Wasser enthaltenden Raume in Verbindung gebracht. Durch die Absorption des Ammoniak würde ein Vacuum hervorgebracht und der Kolben durch den Luftdruck zurückgeschoben werden. Es würden natürlich mehrere Cylinder anzuwenden sein und glaubt Flandrin mit 4 Cylindern

---

1) Jahresbericht 1861 p. 501, 503; 1862 p. 530.

2) Tellier und Flandrin, Compt. rend. LX p. 59; Monit. scientif. 1865 p. 134; Dingl. Journ. CLXXVI p. 163; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865 p. 249; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 126.

von 0,4 Met. Durchmesser und 0,6 Met. Kolbenhub eine Arbeit von 40 Pferdekraft verrichten zu können. Aus dem mit Ammoniak gesättigten Wasser würde wieder fabrikmässig flüssiges Ammoniak zu gewinnen sein; Tellier giebt an, dass weniger als 20 Pfd. flüssiges Ammoniak eine stündliche Pferdekraft leisten würden, er bezeichnet sein Verfahren als besonders geeignet für Strasseneisenbahnen, Bergwerke, für Tunnels, wo man den Rauch der Dampfmaschinen vermeiden will etc. — Um sich die Priorität gegen Tellier in Bezug auf die Verwendung des flüssigen Ammoniak zum Betriebe von Maschinen zu sichern, theilt van Walgenberch[1]) mit, dass er schon im Februar 1864 Versuche angestellt habe, welche die Möglichkeit bewiesen, Ammoniak als Betriebskraft zu verwenden, im Juli 1864 in Belgien vor zahlreichen Zeugen eine kleine Hochdruckmaschine mit Condensation mit diesem Gase eine Stunde lang betrieben und seitdem den Bau einer grossen Maschine begonnen habe. Er fügt hinzu, dass gewöhnliche Maschinen, die schwächsten wie die stärksten und auch Locomotiven, mit wenig Kosten für sein neues System geeignet gemacht werden können[2]).

Zum Luftleermachen der Fässer und Tonnen, welche zum Aufsaugen der Excremente aus den Gruben bestimmt sind, schlägt C. Tellier[3]) die Verwendung des Ammoniaks vor. Ein Kessel im Wagenhause, der Ammoniaklösung enthält, steht mit einer Reihe von Waschgefässen in Verbindung, welche kaltes Wasser enthalten; zwischen Kessel und Waschgefässe kann eine Tonne von Eisenblech eingeschaltet werden. Erhitzt man den Kessel, so zieht das aus demselben entwickelte Gas durch die Tonne und vertreibt aus dieser die Luft, welche beim Durchgang durch die Waschgefässe das mitgerissene Ammoniak abgiebt; nach einigen Minuten ist die Tonne ausschliesslich mit Ammoniakgas gefüllt; um den Wiedereintritt der Luft zu verhindern, kann dieselbe unter einem höhern Druck als dem der Atmosphäre mit dem Gase beschickt werden; zwischen der Füllung und Benutzung der Tonne kann man ohne Schaden 8 Tage und mehr vergehen lassen. Ist dann dieselbe an die Grube gefahren, so wird die Luftleere in ihr auf folgende Weise dargestellt: Ueber der Tonne ist ein kleiner Behälter angebracht, der einige Liter Wasser enthält und durch einen Hahn mit dem Innern derselben in Verbindung gesetzt werden kann; wird dieser Hahn ge-

1) Van Walgenberch, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 458.

2) L. Delaporte liess sich eine Ammoniakgasmaschine (Génie industr. 1865 Août p. 63; Dingl. Journ. CLXXVII p. 423) für Frankreich patentiren.

3) C. Tellier, Génie industriel 1865 Août p. 66; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 77; Monit. scientif. 1865 p. 224, 309; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 435.

öffnet, so fliesst das Wasser in die Tonne und absorbirt sehr rasch das in derselben enthaltene Gas (pro Kubikmet. sind ca. 6—7 Liter Wasser nöthig), wodurch augenblicklich eine Luftleere erzeugt wird; 2—3 Minuten nach dem Oeffnen des Hahnes ist die Tonne mit der aufgesaugten Latrinenmasse gefüllt. Um das angewendete Ammoniak wieder zu gewinnen, sammelt man die in der Tonne gebildete Auflösung in einem untern Behälter, welcher vor dem Aufsaugen der Latrinenmasse durch einen Hahn von der Tonne abgesperrt wird. Die Kosten der Operation beschränken sich fast auf den Werth der Kohle, die zum Austreiben des Ammoniak aus der wässrigen Lösung nöthig ist und dürften nach Tellier im Grossen nur 4—5 Centimes pro Kubikmeter betragen.

W. Hunt[1]) liess sich (für England) ein Verfahren der Darstellung von Salmiak patentiren, darin bestehend, dass man ein Gemisch von salzsaurem Gase und Stickstoff oder Luft über brennende Kokes leitet, oder einfach auch einen Luftstrom über mit leicht zersetzbaren Chlormetallen imprägnirten und brennenden Brennstoff[2]).

Kalisalze.

F. Michels in Stassfurt[3]) hatte die Güte, für den Jahresbericht nachstehende Schilderung der Stassfurter Kalisalzfabrikation[4]) auszuarbeiten. Nachdem die Salzlager erschlossen worden waren, entstand mit überraschender Schnelligkeit eine Industrie, die augenblicklich nach einer nur kurzen hoffnungsreichen Blüthe durch Concurrenz arge Stösse erlitten hat und sich erst nach schweren Kämpfen wieder hervorarbeiten dürfte. Es mag deshalb nicht uninteressant sein näher auf die Entstehung der Industrie, die Gründe des augenblicklichen Stillstandes und die Aussichten für die Zukunft einzugehen. Vor der Hand, sagt der Verf., hat Stassfurt eine weit grössere Weltberühmtheit als es verdient und wird wol kaum jemals das werden, was ihm von Heissspornen häufig prophezeit wurde: der Mittelpunkt der deutschen chemischen Industrie.

---

1) W. Hunt, Chemic. News IX p. 32.

2) Im Jahre 1857 (Jahresbericht 1856 p. 83 und 1857 p. 122) schlug ich vor, behufs der Salmiakgewinnung die Steinkohlen vor ihrer Verbrennung mit einer Lösung von Chlormagnesium zu befeuchten, und machte (Jahresbericht 1856 p. 83) zugleich auf die Bildung des Ammoniaks aus dem Stickstoff der Luft aufmerksam. Wr.

3) Von der Firma Vorster und Grüneberg in Stassfurt und Kalk bei Köln a. Rh.

4) Jahresbericht 1864 p. 196 und 202.

Die Naturprodukte der Stassfurter Salzwerke sind:

1) Steinsalz
2) Kalisalz.

1) Steinsalz. Dasselbe findet Verwendung als Speisesalz — theils, indem das reinste sogenannte Krystallsalz fein gemahlen in den Handel gebracht wird, theils indem das unreinere Salz umraffinirt wird, — als Viehsalz und als Gewerbesalz für Verarbeitung in chemischen Fabriken.

Bis zu Anfang des Jahres 1863 wurden bedeutende Quantitäten Steinsalz auf der Königlichen Saline in Schönebeck umraffinirt (im Jahre 1861 400,000 Ctr., 1862 309,660 Ctr., 1863 134,446 Ctr.), seitdem dort angestellte Bohrversuche ebenfalls auf ein Steinsalzlager gestossen sind und nun dort eine sehr concentrirte Soole gewonnen wird, hat der Absatz dorthin aufgehört. Dagegen hat der Absatz nach dem Auslande und an chemische Fabriken des Inlandes bei den herabgesetzten Preisen (3 Sgr. für gemahlnes Fördersalz) zugenommen, sodass der Gesammtabsatz ziemlich derselbe geblieben ist. Von chemischen Fabriken beziehen Hermann in Schönebeck, Rammelberg & Coqui in Buckau, die Actienfabriken Aussig, die Silesia, Kunheim in Berlin etc. etc. ihren Bedarf von Stassfurt. In Stassfurt selbst ist keine Sodafabrik entstanden, weil die Frachten auf Schwefelkiese und Steinkohlen sich zu hoch stellen.

Der Absatz von Viehsalz und Viehsalzlecksteinen hat sich ebenfalls jährlich gehoben. Die von den Landwirthen sehr geschätzen Viehsalzlecksteine werden auf dem Königlichen Steinsalzwerke zu Stassfurt und von G. Hoyer in Carlshall bei Schönebeck in gleich vortrefflicher Qualität fabricirt.

Das herzoglich anhaltische Salzwerk Leopoldshall fördert nur seinen eigenen Bedarf an Steinsalz, das in der mit dem Salzwerke verknüpften Saline umraffinirt wird.

Der Debit an Steinsalz betrug

	im preuss. Salzwerke.	im anhalt. Salzwerke.
1861	801,595 Ctr.	—
1862	927,216 „	12,814 Ctr.
1863	819,042 „	15,800 „
1864	895,964 „	34,791 „
3 ersten Quartale 1865	663,530 „	23,598 „

2) Kalisalz. Die beim Abteufen des preussischen Steinsalzschachtes als nutzlos und hinderlich geförderten „bunten“, „bittern“ oder „Abraumsalze“ fanden lange Zeit hindurch keine Verwendung und wurden als Ballast in die bei dem Grundstück des Steinsalzwerkes vorbeifliessende „Bode“ gestürzt. Allmälig lernte man den Werth

desselben näher würdigen und die preussische Regierung suchte sich Absatz für dieselben in der Landwirthschaft zu erwerben, doch zeigte sich bei den aller Arten angestellten Düngungsversuchen der Gehalt an Chlormagnesium als durchaus hinderlich für agricole Zwecke. Inzwischen lenkte der hohe Preis sämmtlicher Kalisalze die Aufmerksamkeit von Industriellen auf dies Material. Dr. Grüneberg, Mitbesitzer der bedeutendsten Salpeterfabrik Deutschlands, benutzte dasselbe zur Darstellung von Chlorkalium, das mit Chilisalpeter den Rohstoff für die Fabrikation von Kalisalpeter bilden sollte an Stelle der bisher benutzten Schlempekohle. Ende 1861 begründete derselbe eine Fabrik in Stassfurt, die auf eine tägliche Verarbeitung von 200 Ctr. „Abraumsalze" eingerichtet wurde.

Ehe diese Fabrik in Thätigkeit kam, wurde von Dr. Frank, der ein Patent auf Darstellung von Chlorkalium aus diesen Salzen genommen hatte, ebenfalls eine Fabrik zur Verwerthung der Kalisalze gebaut. Das Patent soll darin bestanden haben, dass die Abraumsalze im Flammofen mit oder ohne Wasserdampf einem Glühprocesse unterworfen, dann mit Wasser extrahirt und nun durch Eindampfen und Aussoggen das Chlorkalium gewonnen werden sollte. Es liegt diesem Verfahren die bekannte Thatsache zu Grunde, dass Chlormagnesium sich unter Glühen in Wasserdampf theilweis zersetzt und Salzsäure abgiebt, während Magnesia zurückbleibt. Dies Verfahren erwies sich aber bald als technisch unbrauchbar, da 1) die bei Gegenwart von andern Chlormetallen nur partielle Zersetzung viel zu langsam vor sich geht; 2) beim Eindampfen der durch Auflösen der Schmelze erhaltenen Lauge sich stets durch Zersetzung des Kieserit mit Chlorkalium Doppelsalze von schwefelsaurer Magnesia mit schwefelsaurem Kali bilden und 3) das erhaltene und mit diesen Doppelsalzen verunreinigte Chlorkalium überdies mit einem bedeutenden Ueberschusse von Kochsalz behaftet ist, das sich bei diesen Mischungsverhältnissen nicht auf einfache Weise abscheiden lässt. Dies Verfahren wurde denn auch sehr bald aufgegeben und von dem Besitzer desselben das inzwischen als gut bewährte Verfahren von Vorster & Grüneberg adoptirt[1]). Dies Verfahren beruht auf genauem Studium der Eigenschaften und Oertlichkeitsverhältnisse der verschiedenen Salze und die Grundlagen sind

---

1) Die Anführung dieser thatsächlichen Verhältnisse dürfte deshalb von Interesse sein, weil Dr. Frank seine Fabrik noch immer „Königl. preuss. Patent-Kali-(!) Fabrik" nennt und in Journalartikeln sich als „Erfinder der Kali-Industrie" gerirt. Derartige Angaben sind auch in Bolley-Schwarzenberg's Technologie der chem. Produkte (1865 p. 166) und auch in den Jahresbericht (1864 p. 196), sowie in Wagner's chem. Technologie (Leipzig 1866, 6. Auflage p. 128) übergegangen und bedürfen deshalb der Berichtigung. M.

folgende:[1]) 1) dass Kochsalz sich eben so leicht in kaltem als in warmen Wasser löst, 2) dass Chlorkalium im Gegensatz dazu sich um so mehr in warmen Wasser löst, je höher die Temperatur, 3) dass eine heissgesättigte Chlormagnesiumlösung beim Erkalten alles aufgelöste Chlorkalium in Form von Carnallit ausscheidet, sodass die kalte Mutterlauge nur Spuren von Chlorkalium enthält.

Die rohen Abraumsalze die aus etwa

50—55 Proc. Carnallit (= 13—14 Proc. KCl),
25—30 „ Steinsalz,
10—15 „ Kieserit,
Rest Anhydrit, Thonschlamm etc.

bestehen, werden in gröblich zerkleintem Zustande in eisernen mit doppelten Siebböden versehenen Lösekesseln mit freiem Dampf und weniger Wasser als zum Lösen aller löslichen Salze erforderlich ist, behandelt. Man erhält eine Lauge die im heissen Zustande 32,5° B. wiegt und alles Chlormagnesium, fast alles Chlorkalium und einen Theil des Kochsalzes und der schwefelsauren Magnesia gelöst enthält, während der grössere Theil des Kieserites und des Steinsalzes mit den unlöslichen Bestandtheilen zurückbleibt. Aus der Lauge scheidet sich beim Erkalten Chlorkalium in Krystallen ab, verunreinigt durch mitkrystallisirtes Kochsalz. Die erkaltete Mutterlauge wird entweder direct bis 35° B. eingedampft oder fractionirt erst bis 32,5° B. und dann nach dem Auskrystallisiren einer neuen Menge Chlorkalium weiter bis 35° B. Beim Verdampfen scheidet sich hauptsächlich Kochsalz mit Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia und etwas überschüssiger schwefelsaurer Magnesia aus. Die auf 35° B. concentrirte Mutterlauge giebt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Carnallit und lässt eine „letzte" Lauge, die bei gehörigem Erkalten fast frei von Chlorkalium ist und alles Chlormagnesium nebst etwas Kochsalz und schwefelsaure Magnesia enthält. Diese „letzte" Lauge hat bis jetzt keine Verwendung gefunden und man lässt dieselbe, von der täglich bedeutende Quantitäten erhalten werden, fortfliessen. Dieselbe giebt ein geeignetes Material zur Darstellung von Brom, das in derselben in geringen Mengen enthalten ist.

Das aus den ersten und zweiten Laugen erhaltene Chlorkalium, das durchschnittlich 30—40 Proc. Kochsalz enthält, wird mit kaltem Wasser in tiefen Gefässen behandelt (gedeckt), es löst sich hauptsächlich Kochsalz auf, während Chlorkalium zurückbleibt. So gelingt

1) Eine mit Abbildungen begleitete ausführliche Beschreibung der Behandlung des Carnallits (nach dem Verfahren von Grüneberg) lieferte auch Fuchs im Bullet. de la société d'encouragement 1865 Mars p. 172.

es auf einfache Weise das Chlorkalium auf 80—85 Proc. anzureichern. — Der durch Krystallisation aus der auf 35° B. eingedampften Lauge erhaltene Carnallit wird in Wasser gelöst und giebt beim Krystallisiren ein hochgrädiges schönes Chlorkalium. —

Im Handel wird der Preis des Chlorkaliums stets auf 80 Proc. berechnet. Dies rührt daher, dass man incl. Verlust zu 1 Ctr. Kalisalpeter etwa 80 Pfd. Chlorkalium gebraucht. Deshalb wird auch meist das Chlorkalium zu einem Gehalte von 80—85 Proc. hergestellt.

Der anfänglich bei hohen Preisen des Chlorkaliums (6—7 Thlr. per Ctr.) gute Gewinn, der leichte, sorglose, durch Gewährung von Kredit seitens der Regierungen erleichterte Bezug der Rohsalze rief eine schnelle Vergrösserung der bestehenden Fabriken hervor — die Fabrik von Vorster & Grüneberg wurde allmälig auf eine Verarbeitung von täglich 1500 Ctr. Abraumsalz eingerichtet — und veranlasste bald eine beispiellose Concurrenz in diesem Fabrikationszweige. Aehnlich dem Goldfieber in Californien brach in Stassfurt in kleinerem Maassstabe ein „Chlorkaliumfieber“ aus und es entstanden in dem kurzen Zeitraume von $1^1/_2$ Jahren *achtzehn* Fabriken, die meistentheils ohne jede Kenntniss der Sachlage, des Bedarfs und der chemischen and Handels-Verhältnisse lediglich in der Hoffnung schnell und mühlos reich zu werden, gegründet wurden. Die, nachdem Methode und Apparate ermittelt worden waren, vergleichsweise einfache Fabrikation wurde durch Entfremdung von Arbeitern und Werkmeistern aus den bestehenden Fabriken verpflanzt und meist geistlos copirt. Eine Ausnahme macht die Fabrik von Zeisler & Townsend die ein etwas abweichendes eigenthümliches Verfahren selbstständig einführte und auch einigen Fabriken (Douglas) zum Vorbild diente. Nach diesem Verfahren geschieht das Lösen oder Extrahiren des Rohsalzes nicht durch freien Dampf und Handarbeit, sondern mit gespanntem Dampf und mechanischem Rührwerk in grossen eisernen Cylindern, die 400—500 Ctr. zu fassen vermögen. Dies Verfahren, das in der Weiterverarbeitung wenig Unterschied bietet und nur in der Construktion der Apparate abweichend ist, hat einige Vorzüge und einige Nachtheile, die sich fast vollständig heben. Die Vortheile sind eine etwas grössere Concentration der Laugen und Ersparung an Arbeitskraft; Nachtheil ist, dass nur gemahlene Salze verarbeitet werden können und dass sich bedeutend mehr Steinsalz und Kieserit auflöst, die beim späteren Verarbeiten wieder abgeschieden werden müssen.

Der grösste Theil der Fabriken entstand auf herzogl. anhaltischem Grund und Boden, wo dicht an der Grenze in unmittelbarer Nähe von Stassfurt sich im Jahre 1862 beim Abteufen eines auf Steinsalz ange-

legten Schachtes ebenfalls ein Lager von Kalisalz fand, das sich bald als reicher und mannigfaltiger wie das preussische Lager erwies.

Da durch die übergrosse Anzahl von Fabriken eine weit bedeutendere Quantität Chlorkalium producirt wurde als dem Verbrauch entsprach und fast alle Fabriken genau auf denselben Verhältnissen bezüglich des Rohstoffes, des Arbeitslohnes, des Brennmaterials, der Transportmittel und der Methode beruhten, so wurde der Preis in ganz kurzer Zeit so sehr herabgedrückt, dass die Fabrikanten, nachdem sie zum Theil grosse Vorräthe angesammelt hatten, unter dem Gestehungspreise verkaufen mussten. Eine zweimalige Erniedrigung des Preises für das Rohsalz seitens der Regierungen hatte nur ein weiteres Weichen des Chlorkaliumpreises zur Folge, sodass gegen Ende 1865 der Preis eines Centners Chlorkalium von 80 Proc. nur $2^1/_4$—$2^1/_2$ Thlr. betrug. Die Folge dieser lediglich durch die eigene Concurrenz hervorgerufenen Calamität war, dass die am schlechtesten situirten Fabriken eingingen. Wir zählen vier derartige Fabriken, während zwei Fabriken sich auf andere Produkte geworfen haben.

Der Absatz des Chlorkaliums war während dieser Zeit fast nur für die Darstellung von künstlichem Salpeter in Deutschland, England, Belgien, Frankreich und Amerika.

Der Absatz an Kalisalzen betrug:

	in Preussen.	in Anhalt.	zusammen.	entsprechend dargestelltem Chlorkalium.
1861	45,860 Ctr.	—		6,000 Ctr.
1862	391,099 „	4,298 Ctr.	395,397 Ctr.	52,000 „
1863	830,108 „	336,574 „	1,166,682 „	155,000 „
1864	1,142,555 „	1,156,740 „	2,299,295 „	306,000 „
3 ersten Quart. 1865	525,396 „	695,363 „	1,220,759 „	160,000 „ [1])

Ausser zur Fabrikation von Salpeter fand bei den sinkenden Preisen allerdings in vergleichsweise untergeordneten Quantitäten das Chlorkalium Anwendung in der Alaunfabrikation und in der Landwirthschaft. Die durch die preussische Regierung angeregten und durch Bonificationen begünstigten Versuche zur Darstellung von schwefelsaurem Kali und Potasche durch Zersetzung des Chlorkaliums mit Schwefelsäure und weitere Verarbeitung nach dem Leblanc'schen Verfahren [2]) scheinen ungünstig ausgefallen zu sein, da die betreffenden Fabriken dieselben wieder aufgegeben haben. Es

---

1) Wie mir Dr. Grüneberg unterm 7. Januar 1866 brieflich mittheilt, sind im Ganzen im Jahre 1865 gefördert worden:

auf den anhalt. Werken 1,124,772 Ctr. Kalisalze,
auf den preuss. Werken 740,000 Ctr. Kali- und Kieseritsalze.

W.

2) Jahresbericht 1864 p. 197.

mögen theils technische Schwierigkeiten im Wege liegen, theils giebt die hergestellte Potasche keinen erheblichen Nutzen bei der Concurrenz mit den im Handel vorkommenden Potaschesorten (aus Schlempe, aus Holzasche etc.), dass es lohnen sollte eine mit so vielen Uebelständen verknüpfte Fabrikation — worunter die Produktion von Salzsäure oben ansteht — darauf zu gründen.

Für Stassfurt selbst erschweren die ungünstigen Frachtverhältnisse für Schwefelkiese und Steinkohlen die Anlage von Schwefelsäurefabriken und die Entstehung einer darauf gegründeten Soda- und Potaschindustrie. Diese Erwägungen und der Wunsch die sich in der Natur findende Schwefelsäure der schwefelsauren Magnesia als Kieserit zur Herstellung von schwefelsaurem Kali und demnächstigen Umwandlung desselben in Potasche zu benutzen, rief mannigfaltige Versuche und Vorschläge hervor. Bis jetzt ist es nur der Firma Vorster & Grüneberg gelungen schwefelsaures Kali *mittelst Chlorkalium* und *Kieserit* im Grossen herzustellen. Die im Anfange des Jahres 1865 hierzu hergerichtete Fabrik lieferte bereits in diesem Jahre circa 15,000 Ctr. reines schwefelsaures Kali, das zum grössten Theil in Potasche umgewandelt worden ist. Das Verfahren, welches auf eigenthümlichen Zersetzungs- und Lösungsverhältnissen beruht, wird zur Zeit noch geheim gehalten.

Versuche schwefelsaures Kali aus Chlorkalium und krystallisirtem Glaubersalz (das nach unten näher zu beschreibendem Verfahren gewonnen wird) herzustellen, missglückten, weil 1) die Trennung des gebildeten Kochsalzes von dem schwefelsauren Kali schwierig und kostspielig ist und weil 2) es auf diesem Wege nicht gelingt ein mehr als 78 Proc. haltendes Produkt an schwefelsaurem Kali herzustellen. Löst man Chlorkalium und Glaubersalz in äquivalenten Verhältnissen, und dampft die erhaltenen Laugen ein, so scheidet sich während des Verdampfens ein Kochsalz haltendes Doppelsalz von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron aus, das bei wiederholtem Umkrystallisiren stets wieder und zwar in der Krystallform des schwefelsauren Kalis anschiesst. Diese Krystalle haben die Formel $3KO, SO_3 + NaO, SO_3$ und enthalten 78,65 Proc. schwefelsaures Kali.

Die im vorigen Jahresbericht [1]) erwähnten Patente von G. Clemm zur Darstellung von schwefelsauren und kohlensauren Alkalien aus den Stassfurter Salzen, hat der Patentinhaber in einer Fabrik zu Gänsefurt bei Stassfurt fabrikmässig auszuführen gesucht, ist aber nicht durch den geringsten Erfolg belohnt worden. Die Zersetzung von Kieserit durch Glühen unter Zuleiten von Wasserdampf ist schon deshalb chemisch nicht ausführbar, weil auch nur annährend reiner Kieserit nur in

1) Jahresbericht 1864 p. 256.

sehr geringen Quantitäten sich durch sorgfältigstes Ausklauben gewinnen lässt. Die kieseritreichsten Salze, die in den Bergwerken zu Stassfurt und Leopoldshall gewonnen werden, enthalten höchstens 30 Proc. schwefelsaure Magnesia neben 60 Proc. Kochsalz. Ein solches Material liefert beim Glühen Salzsäure aber keine nennenswerthen Mengen Schwefelsäure. — Auch die Zersetzung von Kieserit und Chorkalium durch einen Dampfdruck von 10 Atmosphären — ein Verfahren das übrigens schon durch Patent vom 12. August 1862 Dr. Grüneberg in Kalk bei Deutz für Preussen patentirt worden ist — giebt nach der, von Clemm proponirten Ausführung kein Resultat. Man erhält stets nur Doppelsalz von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurer Magnesia ($KO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6HO$, mithin von der Formel des Schönit's oder Pikromerit's).

Die ferner von Clemm vorgeschlagene Zersetzung von Kochsalz und schwefelsaurer Magnesia in kochender Lösung durch Bildung eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Natron mit schwefelsaurer Magnesia ist längst bekannt (Balard), giebt aber in der Praxis kein günstiges Resultat, indem das auf solche Weise hergestellte Glaubersalz dem aus Kochsalz und Schwefelsäure hergestellten gegenüber zu theuer wird. — Die angeblich neue Methode der Potasche- und Sodagewinnung ist im Grunde nichts als die alte so oft vorgeschlagene Reduktion von schwefelsaurem Natron oder schwefelsaurem Kali durch Glühen mit Kohle und nachheriger Behandlung mit Kohlensäure [1]).

Die Fabrikation von schwefelsaurem Kali und von Potasche aus den Stassfurter Kalisalzen hat, wie aus der vorstehenden Schilderung erhellt, trotz vieler Versuche und Vorschläge eine hervorragende Bedeutung noch nicht gewinnen können.

Dagegen ist eine andere Industrie entstanden, die, wenn sie auch keinen Einfluss auf den Welthandel oder die chemische Industrie im Allgemeinen ausüben dürfte, doch einiges chemische Interesse bietet.

Die bei dem Lösen der Abraumsalze verbleibenden „Rückstände", die aus circa 55—60 Proc. Kochsalz, 25—30 Proc. schwefelsaurer Magnesia, etwas Chlorkalium, Anhydrit, Thonschlamm und Wasser bestehen und die sich bei den einzelnen Fabriken zu bedeutenden Bergen anhäufen, werden auf Glaubersalz verarbeitet, ähnlich wie nach dem Balard'schen Verfahren in den Salinen des Mittelmeeres Glaubersalz durch Zersetzung von Kochsalz und schwefelsaurer Magnesia bei Frostkälte gewonnen wird und wie dies in vielen Salinen (Dürrenberg, Rehme, Artern, Schönebeck) seit langen Jahren geschehen ist. Die gut verwitterten Rückstände — in denen die schwefelsaure Magnesia des Kieserites durch Wasseraufnahme lös-

1) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 165; 1863 p. 223.

lich geworden ist — werden in Wasser gelöst und in flachen Gefässen sei es aus Eisen, sei es aus Stein der Winterkälte ausgesetzt. Es beginnt die Bildung des krystallisirten Glaubersalzes schon bei + 5° C.

Um sich über die Verhältnisse unter denen am Mittelmeere die Gewinnung von Glaubersalz aus den Mutterlaugen des Salinenbetriebes mit Meerwasser geschieht zu informiren und genauere Nachrichten über die bei Merle & Comp. in Alais im Betriebe befindlichen Carré'schen Eismaschinen, deren Produkte auf der Londoner Ausstellung vom Jahre 1862 ausgestellt waren, einzuziehen, reisten im Winter des Jahres 1864/65 Dr. Grüneberg und Bergassessor Althaus im Auftrage der preussischen Regierung nach Südfrankreich. Das Resultat der Reise war, dass die Carré'schen Frostmaschinen, abgesehen von grossen Mängeln derselben, für die Stassfurter Verhältnisse zur Gewinnung von Glaubersalz durchaus nicht zu empfehlen wären, dass in Stassfurt lediglich die Winterkälte benutzt werden müsse. — Darauf hin wurde denn diese Fabrikation mit natürlicher Kälte im Winter 1864/65 von der Fabrik von Vorster & Grüneberg begonnen und bald auch in mehreren andern Fabriken ausgeführt. Die Produktion betrug in dem sehr kalten und langen Winter des Jahres (64/65) indess kaum 15,000 Ctr. krystallisirtes Glaubersalz und dürfte im Winter 1865/66 schwerlich trotz bedeutender Vorkehrungen verschiedener Fabriken 100,000 Ctr. krystallisirtes Glaubersalz erreichen. Es ist dies, wenn man erwägt, dass zu 1 Ctr. calcinirtem Glaubersalz circa 2½ Ctr. dieses rohen und unreinen krystallisirten Glaubersalzes erforderlich sind, also obige 100,000 Ctr. etwa 40,000 Ctr. Sulfat entsprechen, ein nicht sehr bedeutendes Quantum. Dabei werden die Herstellungskosten eines Centners rohen Glaubersalzes etwa 7½ Sgr. betragen, sodass ein Centner Sulfat auf circa 25—30 Sgr. zu stehen kommt, während die Darstellungskosten des aus Kochsalz mit Schwefelsäure fabricirten Glaubersalzes diese Höhe ebenfalls nicht überschreitet. Betrachtet man die Unsicherheit einer lediglich auf Temperaturverhältnisse basirten Industrie, die mehr das Wesen einer Ernte, als das einer Fabrikation trägt, so kann nur die Möglichkeit einen unangenehmen Ballast, den die Rückstände durch ihre Massen geworden sind, los zu werden den Fabrikanten bestimmen diese Fabrikation zu betreiben. Die übertriebenen Erwartungen, die von manchen Seiten[1]) an diese Fabrikation geknüpft worden sind werden sich in keiner Weise bewahrheiten. In den nächsten Jahren

1) Der Verf. hat hier den Reisebericht von Assessor Althaus (Preuss. Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen XII. 1) und die (im vorliegenden Jahresberichte p. 239) besprochene Arbeit vom Prinzen Schoenaich-Carolath im Sinne. D. Red.

werden schwerlich auf diesem Wege in Stassfurt mehr als 15—20,000 Ctr. calcinirtes Glaubersalz gewonnen werden und zwar ohne einen erheblich billigeren Herstellungspreis als das aus Kochsalz und Schwefelsäure dargestellte Sulfat.

Ein anderer Industriezweig, der von grösserer auch auf ausserdeutsche Gebiete einwirkender Bedeutung zu werden verspricht, ist die Fabrikation von Kalisalzen zum Düngen. Nachdem die mit dem rohen Stassfurter Abraumsalze angestellten Düngungsversuche, wie oben bemerkt, fast überall sich als wirkungslos erwiesen hatten und das Bedürfniss nach „Kali" in der Landwirthschaft immer lebhafter wurde, brachten die Fabriken von Vorster & Grüneberg und A. Frank gleichzeitig zu billigen Preisen Salze in den Handel, die bei der Fabrikation von Chlorkalium als Nebenprodukt erhalten waren und aus 18—20 Proc. schwefelsaurem Kali mit mehr oder weniger Kochsalz, Bittersalz und Gyps bestanden[1]), aber frei von dem für die Vegetation entschieden schädlichen Chlormagnesium waren. Da schon die ersten grössern Düngungsversuche sehr günstige Resultate lieferten, so wurde der Absatz dieser Salze — die als Kalisalz oder rohes schwefelsaures Kali in den Handel kommen — bald ein sehr bedeutender, so dass derselbe im Jahre 1865 bereits gegen 100,000 Ctr. betrug. Da das „Kali" für die Landwirthschaft wenigstens so wichtig ist wie die Phosphorsäure, so verspricht dieser Industriezweig von grosser Bedeutung zu werden und es ist Hoffnung vorhanden, dass Deutschland für die grossen Quantitäten Phosphorsäure, die es vom Auslande bezogen hat, entsprechende Mengen Kalisalze dem Auslande liefern wird. Für entferntere Gegenden werden hauptsächlich die concentrirten Salze, Chlorkalium und schwefelsaures Kali, welches letztere in Verbindung mit schwefelsaurer Magnesia billig genug geliefert werden kann, Verwendung finden.

Auch Fuchs[2]), der im Auftrage der französischen Regierung nach Stassfurt ging, giebt eine ausführliche Schilderung des Vorkommens und der Verarbeitung des Chlorkaliums in Stassfurt, wobei er einen Reisebericht von Nivoit mit benutzte. Er beschreibt zunächst die geologischen und mineralogischen Verhältnisse des Steinsalzlagers, die einzelnen Bestandtheile desselben (Stein-

1) In neuester Zeit wird von der Firma Vorster und Grüneberg ein schwefelsaures Kali, schwefelsaure Bittererde und Kochsalz enthaltend, producirt und in den Handel gebracht, das sich für den Transport in entferntere Gegenden besser eignet als das geringere Produkt von 18—20 Proc. schwefelsaurem Kali oder überhaupt 10—11 Proc. Gehalt an reinem Kali. Das neue Produkt enthält 25 Proc. reines Kali. Wr.

2) Fuchs, Bullet. de la société d'encour. 1865 Mars p. 146—182; Avril p. 209—239.

salz, Kieserit, Carnallit, Sylvin, Tachhydrit, Stassfurtit), dann die Förderung der Salze, das Sortiren und Aufbereiten und schildert dann ausführlich die industrielle Behandlung des Carnallits, wie sie der Verf. in der Fabrik von Vorster & Grüneberg und der Fabrik Douglas zu sehen Gelegenheit hatte (wir verweisen in dieser Hinsicht auf Dr. Michels' Beschreibung p. 281). Hierauf ergeht sich der Verf. in Betrachtungen über die bekannte industrielle und agronomische Anwendung des Chlorkaliums und der bei seiner Fabrikation fallenden Nebenprodukte und schliesst seine Arbeit mit einer kritischen Darstellung der über die Bildung des Stassfurter Salzlagers aufgestellten Hypothesen. Einen ähnlichen Reisebericht erstattet L. Joulin [1]) (*Commissaire des poudres et salpêtres* in Paris), auf welchen wir einfach verweisen.

Um das Chlorkalium des Carnallits, des Kelps, der Schlempekohle, der Mutterlaugen der Salinen etc. in eine Form überzuführen, in welcher dasselbe zu vielen technischen und agronomischen Anwendungen vollkommen geeignet ist, wird von L. B. [2]) vorgeschlagen, das Chlorkalium aus der wässerigen Lösung *mittelst Kieselflusssäure* [3]) zu fällen und das Kieselfluorkalium ($3KFl, 2SiFl_3$) ohne weiteres in den Handel zu bringen. Für die Ernährung der Pflanze ist das Kieselfluorkalium gewiss eine sehr passende Verbindung, und für die Technik ist die Leichtigkeit, mit welcher das Kieselfluorkalium in Aetzkali übergeführt werden kann, ein bemerkenswerther Umstand. Für gewisse Zwecke, so z. B. für die Darstellung von Kaliglas als Zusatz zur Masse gewisser keramischer Produkte [4]), anstatt des Wasserglases in der Stereochromie, zur Verkieselung überhaupt, kann das Kieselfluorkalium direct verwendet werden. 100 Th. Kieselfluorkalium enthalten 35,5 Proc. Kalium, entsprechend
42,8 Proc. Kali (KO),
62,69 Proc. kohlensaurem Kali.

Zu dem im vorigen Jahresberichte [5]) mitgetheilten Verfahren von F. O. Ward in London, den Kaligehalt des Feldspathes mittelst Kalk und Flussspath zu gewinnen, bemerkt Dullo [6]) dass es ihm bei mehrfachen Versuchen, selbst bei lange anhaltender Weissglut, nie gelungen sei, allen Feldspath zu zersetzen. Wenn man die geglühte Masse mit Wasser auszieht und darin einen Ueberschuss an

---

1) L. Joulin, Bullet. de la société chim. 1865 I p. 323 et 392.
2) Originalmittheilung.
3) Jahresbericht 1863 p. 228 und 345.
4) Gewiss, wenn keine Entwickelung von Fluorsiliciumdämpfen stattfände. (D. Red.)
5) Jahresbericht 1864 p. 198.
6) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 65; Polyt. Centralbl. 1865 p. 411.

Kalk hat, so wirke dieser allerdings zersetzend auf das ursprünglich gebildete Fluorkalium, aber nur theilweise, so dass noch nicht die Hälfte von dem Kali gelöst werde, das man erhalten solle [1]). Auch gelang es nicht, durch Glühen des Rückstandes Cement zu erhalten. Wenn man aus dem Feldspath das Kali gewinnen wolle, so sei es unumgänglich nothwendig, dass die ganze Masse schmelze; mische man den Feldspath nur mit Kalk und Flussspath, so finde kein Schmelzen statt, sondern nur ein Zusammensintern, und wenn man dabei alles Kali ausziehen wolle, so müsse der Feldspath so fein gepulvert sein, wie man es im grossen Maassstabe gar nicht erreichen könne, oder das Mahlen und Schlemmen koste mehr, als das gewonnene Kali werth sei. Von allen bekannten Aufschliessungsmethoden des Feldspathes erklärt Verf. die mit Chlorcalcium als die beste, welche auch der mit Chlornatrium vorzuziehen sei, weil das Aufschliessen mit Chlorcalcium vollständiger sei und letzteres auch, wenigstens im Zollvereine, billiger sei als Chlornatrium. Ebenso wie der Feldspath lassen sich auf diese Weise alle demselben ähnlich zusammengesetzten Mineralien leicht aufschliessen, namentlich hat sich Verf. mit dem ganz besonders leicht aufschliessbaren Nephelin beschäftigt, der in der Niederlausitz in grossen Ablagerungen vorkommt und im grossen Durchschnitt 10 Proc. Kali enthält, während der Feldspath 14 — 15 Proc. enthält. (Die Redaktion der Deutschen Industriezeitung bemerkt zu letzterer Angabe Dullo's: „Wir müssen gestehen, dass wir nicht wissen, welche „Nephelinablagerungen" in der Niederlausitz gemeint sind, — für den Nephelindolerit von Löbau würde, abgesehen davon, dass die gebrauchten Bezeichnungen auf ihn nicht passen, auch der angegebene Kaligehalt viel zu hoch sein.")

Anderson [2]) beschreibt (bei Gelegenheit eines Vortrages über die chemische Beschaffenheit der Wolle) die Potaschegewinnung aus dem Wollschweisse [3]) (die jedoch voraussichtlich angesichts der enorme Dimensionen annehmenden Stassfurter Kaliindustrie bald der Geschichte der Technologie angehören wird d. Red.). Nach den Erfahrungen von Maumené und Rogelet giebt eine Durchschnittswolle, sobald sie mit Wasser gewaschen wird, 15 Proc. von ihrem Gesammtgewicht an Wollfett, welches letztere aus einer eigenthümlichen Fettsäure in Verbindung mit Kali zusammengesetzt ist und von diesem Kali ungefähr 33 Proc. enthält. Nach dieser Berechnung

---

1) Vergl. dagegen A. W. Hofmann's Bericht über das Ward'sche Verfahren, Jahresbericht 1864 p. 198.

2) Anderson, Beilage zur Schles. landwirthschaftlichen Zeit. 1865 Nr. 41.

3) Jahresbericht 1860 p. 199; 1863 p. 275; 1864 p. 199.

müsste also ein Vliess im Gewichte von 6 Pfund nahezu 10 Loth Kali enthalten, das somit für immer dem Boden entzogen würde und für die fernere Zukunft auch vollkommen verloren bliebe. Maumené und Rogelet stellen nun aber das Kali wieder her, und ihr hierauf bezügliches Verfahren wird in einigen von den grossen Centralstätten der französischen Wollfabrikation im Grossen praktisch durchgeführt, und es ist dasselbe in der That ein in jeder Beziehung höchst interessantes und dabei wichtiges Verfahren. Sie kaufen von den Wollfabrikanten das Wollfett auf, was jene bei ihren Waschproceduren von der Wolle gewinnen, und zwar nach einer sorgfältig abgestuften Preisscala, indem sie für das aus je 20 Ctr. Wolle abgesonderte Wollfett ungefähr 5 Thlr. bezahlen, im Falle dasselbe mit nur ca. 276 Liter Wasser aufgelöst worden war, und dagegen aber nur 1 Thlr. 14 Sgr. entrichten, wenn es in 2400 Liter gelöst enthalten war. Dazwischen werden dann die innerhalb dieser beiden Extreme liegenden Wollfette je nach den Graden ihrer Concentration in entsprechenden Verhältnissen bezahlt, wobei die verschiedenen Preise, die sonach für einen und denselben Artikel je nach den verschiedenen Abstufungen der Verdünnung berechnet werden, sich nach den erhöhten Kosten der Extrahirung des Kali's aus den verdünnteren Flüssigkeiten richten. In Folge dieses Umstandes werden selbstverständlich die Schafheerdenbesitzer veranlasst ein systematisches Waschverfahren für die Wollen, mit möglichst geringer Verwendung von Wasser zu diesem Behufe, einzurichten. Diese erwähnten kalihaltigen Flüssigkeiten werden darauf bis zum Trocknen völlig abgedampft, und der sich dabei bildende Rückstand wird darauf in eiserne Retorten hineingeleitet, wo er calcinirt und das in ihm enthaltene Gas und Ammoniak verflüchtet wird, während das Kali in der Form von kohlensaurem Kali zurückbleibt. Die Kalimenge, welche auf diese Weise aus der Schafwolle gewonnen werden kann, ist höchst beträchtlich. Maumené und Rogelet berechnen, dass es in Frankreich Alles in Allem etwa 47 Millionen Schafe giebt, und dass von deren Wolle, sobald dieselbe nur sorgfältig gewaschen werde, sich mit Leichtigkeit jährlich 234,000 Ctr. kohlensaures Kali gewinnen liessen, im Werthe von ungefähr $2\frac{1}{3}$ Millionen Thlr., eine Kalimenge, welche genügen würde, um den gesammten Kalibedarf Frankreichs zu befriedigen. In Grossbritannien freilich sind diese Zahlenangaben noch beträchtlicher. Man nimmt im vereinigten Königreiche nämlich 55 Millionen Schafe Alles in Allem an. Dazu kommt dann noch die Importation von Wollvliessen, welche im Jahre 1859 sogar 22 Millionen Stück betrug. Würde man aber die gesammte Wollmenge diesem Aussonderungsprocesse unterwerfen, also sowol die einheimische wie die importirte, so ergäbe sich daraus eine Totalmasse von über 380,000 Ctr. kohlensaurem Kali, mit einem

Geldwerthe von ca. 3,980,000 Thlr. Freilich ist es nun aber nicht recht praktisch ausführbar, diese Gesammtmenge auszuscheiden, weil eine beträchtliche Wollmenge immer im Kleinen und Einzelnen gewaschen werden wird, so dass von dieser also das Kali nicht in vortheilbringender Weise gewonnen zu werden vermag, und es würde aus diesem Grunde das ganze Verfahren nur auf die grossen Centralfabrikplätze zu beschränken sein, wo es in grossartigem Maassstabe und ohne Unterbrechung hintereinander fort durchgerührt werden könnte. Trotzdem ist aber die Sache selbst um nichts weniger für den Landwirth von Interesse, denn das Emporkommen dieses neuen speciellen Industriezweiges führt ihm die Nothwendigkeit zum Bewusstsein, in wie ausgedehntem Maasse Substanzen von so höchstem Werthe, wie hier das Kali, dem Boden Jahr aus Jahr ein entzogen werden[1]). Allein die in Schottland producirte Wolle entzieht dem Erdreiche jährlich 280,000 Ctr. von kohlensaurem Kali, welche 190,000 Ctr. reinem Kali gleichkommen, ein ungeheures Gewichtsquantum, welches zur Zeit vollständig verloren geht und welches dem Landwirth, sofern er es dem Boden zurückerstatten wollte, nahezu 1,300,000 Thlr. auf dem Markte, und zwar selbst nur in seiner billigsten Form, kosten würde. Dabei darf auch das nicht ausser Acht gelassen werden, dass gerade das Kali diejenige Substanz ist, von welcher wir die geringsten Mengen dem Boden wieder zurückführen, so dass, sobald jemals unser Land irgend Syptome von Erschöpfung zu Tage treten lassen sollte, der Mangel an Kali unzweifelhaft die Ursache hierzu bilden würde. Und in der That, man sieht eigentlich den Grund nicht recht ein, warum die Landwirthe nicht, da sie nun einmal das Kali im reinen Zustande nicht wieder herstellen können, ihre Wolle in systematischer Weise sich selber waschen und die bei dieser Wäsche zurückbleibende Flüssigkeit als flüssige Düngung dem Boden zuführen und zu Gute kommen lassen sollten?

Ueber die Potasche aus Wollschweiss sagt Fuchs[2]) gelegentlich der Schilderung des Vorkommens von Chlorkalium in Stassfurt (p. 290), dass die so erhaltene Potasche im Handel wegen

---

1) Das Kali des Wollschweisses stammt doch wol nur zum Theil aus dem Boden, zum Theil, vielleicht zum grössten Theile, aus dem chlorkaliumhaltigen Lecksalze. Es ist Thatsache, dass die Schafe einem Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium den Vorzug geben vor reinem Kochsalz. Da die Wollbildung und die Abscheidung der Kalisalze in dem Organismus des Schafes gleichzeitig stattfindet, so könnte möglicherweise eine vermehrte Kalizufuhr die Qualität der Wolle beeinflussen und es vielleicht unter Umständen vortheilhaft sein, das Lecksalz zeitweilig durch Stassfurter Chlorkalium zu ersetzen. D. Red.

2) Fuchs, Bullet. de la société d'encour. 1865 Avril p. 210.

ihrer Reinheit sehr geschätzt werde, der Preis aber hoch sei ($10^2/_3$ Thlr. pro Centner). Ein Vliess liefere ca. 300 Grm. trockenen Schweiss (Maumené sagt 600 Grm.), bestehend aus

schwefelsaurem Kali	7,5 Grm.	=	2,5 Proc.
kohlensaurem Kali	133,5 „	=	44,5 „
Chlorkalium	9,0 „	=	3,0 „
Organische Stoffe	150,0 „	=	50,0 „
	300,0 Grm.		100,0 Proc.

es giebt also durchschnittlich 150 Grm. Kalisalze (Maumené nimmt 175—198 reines kohlensaures Kali an). Da man in Frankreich den Wollschweiss von 6 Mill. Schafen benutzen könnte, so würde man höchstens 18,000 Ctr. Kalisalze (ca. $^1/_{20}$ der jetzigen Produktion von Stassfurt) produciren können. Ausserdem wird es in Frankreich immer gebräuchlicher, die Schafe einzupferchen und dadurch nimmt der Schweissgehalt der Wolle ab.

In der Sitzung vom 17. Mai 1865 erhob sich in der *Société d'encouragement*[1]) in Paris eine Discussion über die Zusammensetzung der Potasche aus Wollschweiss. Entgegen der Behauptung Balard's, dass diese Art Potasche absolut frei von Natron sei, giebt Jacquelain an, dass er häufig Gelegenheit hatte, diese Potasche zu untersuchen und dabei stets einige Procente Natron gefunden habe.

In einer ausführlichen Arbeit über die Kaliindustrie aus Wollschweiss (auf welche einfach verwiesen sei) führt Maumené[2]) eine Anzahl von ihm angestellter Versuche an, die den Beweis liefern, dass die aus dem Wollschweiss der Heerde des Hrn. Rogelet's erhaltenen Salze *frei von Natron* waren. Seine Versuche erstreckten sich a) auf die Ueberführung der Salze in Sulfate und Bestimmung der Schwefelsäuremenge nach der indirecten Analyse; b) auf die Umwandlung in Chlorüre und Bestimmung des Chlors nach demselben Verfahren; c) auf die Fällung mit Platinchlorid; d) auf die Umwandlung der Salze in schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, wodurch nach Maumené das Kali genau bestimmt werden könne; e) auf die Ausscheidung des grössten Theils des schwefelsauren Kalis durch Krystallisation und Prüfung der Mutterlauge auf Natron durch antimonsaures Kali etc.; f) auf die Anwendung der bekannten trefflichen Methode von Fresenius, um Natron neben Kali nachzuweisen; g) endlich auf die Anwendung des Spectralapparates. Durch keines dieser Mittel war man im Stande, merkliche Mengen (*quantités notables*) von Natron nachzuweisen; nur das Spectroskop zeigte die gelbe Natronlinie (so gut

1) Bullet. de la société d'encouragement 1865 Septbr. p. 573.
2) Maumené, Bullet. de la société chim. 1865 Dec. p. 472—483.

wie auch reines und geschmolzenes chlorsaures Kali, sagt der Verf., die Natronlinie zeige). Er glaubt mithin die Abwesenheit des Natrons in reinem Wollschweiss annehmen zu dürfen.

In der *Société d'encouragement*[1]) in Paris wurde in der Sitzung vom 17. Mai 1865 Balard vom Vorsitzenden Dumas veranlasst, sich über den gegenwärtigen Stand der Industrie der Verarbeitung des Meerwassers im Süden Frankreichs, namentlich darüber auszusprechen, ob die Zukunft dieser (wie bekannt von Balard in's Leben gerufenen) Industrie nicht durch die Stassfurter Chlorkaliumindustrie in Frage gestellt sei. Balard äussert sich in folgender Weise: Es sei nicht in Abrede zu stellen, dass eine Industrie eine herbe Prüfung zu bestehen habe, wenn ihr Hauptprodukt, im vorliegenden Falle Chlorkalium, im Laufe eines Jahres eines Preiserniedrigung von 50 Proc. erfährt, doch sei das Uebel nicht so gross, als es den Anschein habe. Wäre die in Rede stehende Industrie nur auf die Produktion von Chlorkalium basirt, so könnte der Minderwerth des Produktes der Ausdruck der Abnahme der Erträgnisse sein; man dürfe aber nicht übersehen, dass die Verarbeitung der Mutterlaugen der Seesalinen, in Folge der complexen Natur der sie constituirenden Elemente, geeignet sei, Modificationen der verschiedensten Art zu erleiden und dadurch gewissermaassen den Anforderungen des Handels zu genügen, dass man den Produkten die marktgerechte Form giebt. Die Geschichte des fraglichen Industriezweiges gebe davon Zeugniss. Bei ihrem Entstehen hatte das Chlorkalium nur geringen Werth und man fand es für angemessen, alles Kali der Mutterlaugen in Form von Alaun zu verwerthen. Später, als der Preis des Chlorkaliums gestiegen war und auch die schwefelsaure Magnesia Absatz fand, verarbeitete man die Mutterlauge hauptsächlich auf diese beiden Produkte, was, seitdem durch Merle die Carré'sche Frostmaschine eingeführt wurde, gegenwärtig in vollkommnerer Weise geschieht als ehedem. Das heute übliche Verfahren in den Salinen der Camargue besteht nicht mehr (wie noch vor zwei Jahren von Hofmann[2]) angegeben wurde) darin, dass man die bis auf 28° B. gebrachten Mutterlaugen künstlich abkühlt und auf Chlorkalium verarbeitet, sondern man lässt die Mutterlaugen in den Salzgärten sich concentriren, wobei drei Sorten von Salz sich absetzen: das *erste*, welches aus der bis 32° B. concentrirten Lauge sich absetzt, ist nur Seesalz, das *zweite*, zwischen 32 und 35° B. sich abscheidend, besteht aus gleichen Theilen Kochsalz und Bittersalz und heisst gemischtes Salz (*sel mixte*); das *dritte*, welches zwischen 35 und

1) Bullet. de la société d'encouragement 1865 Sept. p. 567.
2) Jahresbericht 1863 p. 277, 302.

37 °B. sich absetzt, heisst S o m m e r s a l z (*sel d'été*); es enthält noch Kochsalz und Bittersalz, aber auch alles Kali, und letzteres zwar zum Theil als S c h ö n i t ($KO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6HO$), zum Theil als C a r n a l l i t [1]) ($KCl, MgCl + 12HO$). Das gemischte Salz wird sofort aufgelöst und die Lösung in die Frostmaschine gebracht, wo sich in Folge doppelter Zersetzung G l a u b e r s a l z bildet. Das Sommersalz wird behufs seiner Verarbeitung in Wasser von 90—100 ° C. gelöst, beim Erkalten scheidet sich die Hälfte des Kalis als Kainit ab; aus der Mutterlauge, die ausser Carnallit noch Kochsalz und Bittersalz enthält, erhält man durch Abkühlung noch Glaubersalz und durch Abdampfen der Flüssigkeit und Versetzen derselben mit Chlormagnesium einer früheren Operation, alles Kali in Form von Carnallit, welches durch Auflösen in kaltem Wasser in bekannter Weise in seine beiden Bestandtheile Chlorkalium und Chlormagnesium zerlegt wird. Auf diese Weise ist es möglich geworden, von der in der Mutterlauge enthaltenen Potasche 55 Proc. in Form von Schönit und 45 Proc. als Chlorkalium zu gewinnen. Der künstliche Schönit könnte nach dem L e b l a n c'schen Verfahren in kohlensaures Kali übergeführt werden, zu dem Ende aber müsste man 1 Aequiv. Bittersalz Preis geben, welches bei rationellem Verfahren 1 Aequiv. Glaubersalz bilden könnte. Dazu kommt noch die grosse Schwierigkeit, mit welcher das Bittersalz im Flammofen zersetzt wird. Zur vollständigen Zerlegung bedarf es einer so hohen Temperatur, dass viel Kali durch Verflüchtigung verloren geht. Es ist daher vortheilhaft, vor dem Mischen mit Kreide und Kohle eine Anreicherung des Kalisulfates vorzunehmen, was durch Wiederauflösen des Salzes geschieht, wobei eine Spaltung vor sich geht und ein an Kalisulfat reiches Produkt sich abscheidet. M e r l e hat nachgewiesen, dass zweimaliges Umkrystallisiren genügt, um ein Gemenge von Kalisulfat mit Schönit zu erhalten, welches auf 80 Proc. Kalisulfat 20 Proc. schwefelsaure Magnesia enthält. Das beim Auflösen des Schönits in die Mutterlauge gegangene Bittersalz dient zur Produktion einer aequivalenten Menge von Sulfat.

Die Gegenwart einer gewissen Menge von Bittersalz in dem zur Potaschenfabrikation bestimmten Kalisulfat ist eher vortheilhaft als schädlich, indem durch die Magnesia die Rohpotasche porös wird und eben so leicht und auf dieselbe Weise ausgelaugt werden kann als die Rohsoda, während die aus reinem Kalisulfat bereitete Rohpotasche äusserst compakt ist und nur durch lange Zeit fortgesetzte Einwirkung

---

1) Wir brauchen hier der Kürze halber den Namen S c h ö n i t, um die Verbindung $KO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6HO$ zu bezeichnen, die auch P i k r o m e r i t genannt wird und aus dem Kainit durch Auswaschen des Chlormagnesiums entsteht. D. Red.

eines Dampfstrahles auf die in Stücke zertheilte Masse vollständig ausgelaugt werden kann. Das Chlorkalium wird in Sulfat und letzteres in Potasche übergeführt. Von letzterer glaubt der Redner, dass sie in der Glasfabrikation und in einigen andern Industriezweigen den Potaschesorten andrer Quellen, die immer Natron enthielten, werde vorgezogen werden und hofft, dass auch das Meer-Chlorkalium neben dem Stassfurter Chlorkalium auf dem französischen Markte werde bestehen können, da die Agricultur von der massenhaften Kaliproduktion den grössten Vortheil ziehen werde.

Rohart[1]) berechnet die Menge der Kalisalze, welche in dem Seesalze Frankreichs enthalten sind. Frankreich producirt jährlich 700,000 Tonnen Meersalz, welche 13 Proc. Kali- und Magnesiasalze oder in runder Zahl 100,000 Tonnen dieser Salze von folgender Zusammensetzung liefern könnten:

Seesalz	13,70
Chlormagnesium	18,20
Schwefelsaures Kali	25,80
Schwefelsaure Magnesia	12,40
Feuchtigkeit	29,90
	100,00

100,000 Tonnen dieser Salze entsprechen mithin
13,932,000 Kilogr. Kali,
9,840,720 Kilogr. Magnesia.

Den hier und da in Frankreich geäusserten Befürchtungen, dass die Stassfurter Kalisalzindustrie der französischen Varekfabrikation den Garaus machen würde, tritt Balard[2]) entgegen und hebt hervor, dass die Varekindustrie sich in Folge der Jodextraktion halten werde. Der Verbrauch an Jod sei in Zunahme begriffen und der Preis desselben gehe in die Höhe, so dass dadurch bis zu einem gewissen Punkte der Ausfall durch die geminderte Kalisalzproduktion compensirt werde. Der Preis des aus den Mutterlaugen gewonnenen Broms sei gleichfalls in kurzer Zeit um das Doppelte gestiegen. Sollte das Brom industrielle Bedeutung erlangen (Balard erinnert hierbei an die Möglichkeit der Ersetzung des Jods durch Brom zur Herstellung gewisser violetter und blauer Theerfarben), so könnten die Mutterlaugen von der Verarbeitung der Vareksoda jede gewünschte Quantität liefern, ohne dass man nöthig habe, zum Wasser des todten Meeres[3]) seine Zuflucht zu nehmen.

1) Rohart, Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 510.
2) Balard, Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 572.
3) Seit dem Jahre 1864 besteht nämlich am todten Meere eine von einem Engländer angelegte Fabrik, welche aus dem Wasser des Sees Brom darstellt. D. Red.

Mit dem Namen Kalicin bezeichnet F. Pisani[1]) eine neue Mineralspecies, welche bei Chypis in Valais unter einem abgestorbenen Baume gefunden worden war und der Mineraliensammlung von Adam angehörte. Dieselbe hat die Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Kali	42,60	7,2	1
Kohlensäure	42,20	30,7	4
Kohlensaurer Kalk	2,50		
Kohlensaure Magnesia	1,34		
Sand und organ. Substanzen	3,60		
Wasser	7,76	6,9	1
	100,00		

Demnach kommt ihr die Formel $KO, CO_2 + 4HO$ zu. Dieses Mineral, welches offenbar, ähnlich wie der Struvit, neueren Ursprungs ist, steht bis jetzt einzig in seiner Art da. Es bildet aus sehr vielen kleinen Krystallen bestehende Aggregate, welche mit Trümmern von Holzfasern durchsetzt sind, ist durchscheinend und gelblich, giebt im Kölbchen erhitzt Wasser, färbt die Flamme violett, ist löslich in Wasser, entwickelt beim Kochen der Lösung Kohlensäure und braust mit Säuren.

G. Staedeler[2]) berichtet über krystallisirtes kohlensaures Kali von der Formel $2KO, C_2O_4 + 3HO$, F. Stolba[3]) über das krystallisirte Doppelsalz von kohlensaurem Kali und Natron[4]).

Tschermak[5]) spricht in den Verhandlungen des niederösterreichischen Gewerbevereins über das Vorkommen von Kalisalzen in Oesterreich und bezeichnet besonders die karpathischen Bergzüge als solche, wo Schürfungen auf Kalisalze als gerathen erscheinen. Nach Göbel[6]) kommt der Carnallit auch zu Maman in Persien vor.

Graeger[7]) stellt reine Kalilauge (und Natronlauge) dadurch dar, dass er das aus dem zweifach-kohlensauren Salz dargestellte kohlensaure Alkali durch Erwärmen mit einer entsprechenden Menge von kohlensaurem Silberoxyd vom Chlor befreit und das Filtrat auf

1) F. Pisani, Compt. rend. LX p. 918; Bullet. de la soc. chim. 1865 II p. 196; Chem. Centralbl. 1865 p. 848.

2) G. Staedeler, Ann. der Chemie und Pharm. CXXXIII p. 371; Bullet. de la société chim. 1865 Nov. p. 351.

3) F. Stolba, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 406; Bullet. de la société chim. 1865 Sept. p. 192; Chem. Centralbl. 1865 p. 744.

4) Jahresbericht 1864 p. 201.

5) Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1866 Nr. 1 p. 11.

6) Göbel, Mélanges phys. et chim. de l'académie de St. Petersbourg, VI p. 413; Berggeist 1865 Nr. 104 p. 477.

7) Graeger, Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 168; Dingl. Journ. CLXXIX p. 246; Polyt. Centr. 1866 p. 136; Chem. Centr. 1866 p. 79.

die gewöhnliche Weise durch gebrannten Kalk ätzend macht. Zum Filtriren wendet der Verfasser ein aus Marmorstückchen bestehendes Filter an.

N. Beketoff[1]) fand, dass wenn man in einem Flintenlauf Kalihydrat mit Aluminium erhitzt, sehr leicht Kaliumkugeln ausgeschieden werden. Vielleicht, sagt der Verf., lässt sich diese Reaktion in der Technik verwerthen.

Bangert und Wildenstein[2]) fügen in der Alkalimetrie zur schnellen Beseitigung des entstandenen Schaumes zur siedend heissen Sodalösung vor Zusatz der Säure eine kleine Menge Paraffin.

Lithiumpräparate.

Phipson[3]) berichtet über eine lithionreiche Mineralquelle in der Nähe von Redrutte in Cornwall; sie besitzt eine Temperatur von 50° C., 1,007 spec. Gew. und liefert innerhalb 24 Stunden ungefähr 400 Kilogr. (= 8 Zollctr.) Lithion. Nach einer von W. A. Miller ausgeführten Analyse sind in 1 Gallon (= 4,54 Liter) enthalten:

	Grains.
Chlorkalium	14,84
Chlorlithium	26,05
Chlornatrium	363,61
Chlormagnesium	8,86
Chlorcalcium	212,17
Kalksulfat	12,17
Kieselsäure	3,65
	645,45

nebst Spuren von Chlorcäsium, Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde. 1 Gallon enthält ferner 8,91 Kubikzoll Gas, aus Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff bestehend.

A. Schrötter[4]) hält die im vorigen Jahre für die Darstellung des Lithions aus Lithionglimmer von E. Reichardt[5])

1) N. Beketoff, Zeitschrift für Chemie 1865 I p. 378.

2) Bangert und Wildenstein, Zeitschr. für analyt. Chemie 1865 p. 324; Zeitschrift für Chemie 1865 p. 415; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 316; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 348.

3) Phipson, Cosmos XXV p. 443; Dingl. Journ. CLXXV p. 246; Polyt. Centralbl. 1865 p. 555; Chem. Centralbl. 1865 p. 543.

4) A. Schrötter, Sitzungsberichte der Wien. Akad. L p. 268; Journ. für prakt. Chemie XCIII p. 275; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 106; Monit. scientif. 1865 p. 862; Jahrbuch für Pharm. XXIII p. 16 und 65; Chem. Centralbl. 1865 p. 331.

5) Jahresbericht 1864 p. 217.

gegebene Methode für den Betrieb im Grossen nicht geeignet und empfiehlt zur Zerlegung des Glimmers und Lepidoliths und zur gleichzeitigen Abscheidung des Lithions, Rubidions, Caesions und Thallions folgende Methode. Der Lepidolith wird zuerst geschmolzen, und zwar ohne allen Zusatz, worin eben das Wesentliche und Vortheilhafte dieser Methode liegt. Derselbe schmilzt bei der Rothglühhitze unter beträchtlichem Aufschäumen; man muss daher die Masse im Tiegel öfters umrühren. Ist eine Partie gehörig geschmolzen, so nimmt man sie mit einem eisernen Löffel aus dem Tiegel und kühlt sie im Wasser rasch ab. Es kann dann sogleich eine neue Menge des Minerals eingetragen werden, ohne dass es nothwendig ist, den Tiegel aus dem Feuer zu heben. Am besten würde sich zu dieser Operation im Grossen ein Flammofen von der Einrichtung, wie sie Kuhlmann zum Schmelzen des Wasserglases angegeben hat, eignen. Die so erhaltene milchweisse, zum Theil ganz durchsichtige glasartige Masse, deren Dichte 2,375 beträgt, wird nun fein gepulvert und dann geschlämmt. Dieselbe giebt schon an das Schlämmwasser etwas von den darin enthaltenen Alkalien ab, aber so wenig dass es nicht lohnt, den dadurch entstehenden Verlust zu beachten; man kann übrigens das zum Schlämmen gebrauchte Wasser bei den folgenden Operationen benutzen. Die geschlämmte breiartige Masse wird nicht getrocknet, sondern derselben unmittelbar unter stetem Umrühren nach und nach die Hälfte der ganzen Menge der Salzsäure zugesetzt, die zur vollständigen Aufschliessung des Minerals nöthig ist. War der Brei zu dickflüssig, so wird er nach einiger Zeit ganz fest, was vermieden werden muss; man setzt daher vorher noch eine genügende Menge Wasser zu. Nach 24 Stunden wird die Masse unter fortwährendem Umrühren bis nahe zum Kochen erhitzt und dann der noch übrige Theil der Salzsäure zugesetzt. Nachdem diese durch mehrere Stunden auf die Masse gewirkt hat, ist der grösste Theil der Kieselsäure abgeschieden und zwar durch die längere Einwirkung der Säure mehr pulverartig als gelatinös. Um zu sehen, ob die Menge der angewandten Salzsäure genügt, setzt man dem Filtrate von einer Probe der Masse einige Tropfen kohlensaures Natron zu; bewirken schon diese einen bleibenden Niederschlag, so ist zu wenig Salzsäure vorhanden, braucht man jedoch, um einen solchen zu erhalten, mehr davon, so wurde bereits die Säure im Ueberschusse zugesetzt. Für 1 Thl. Lepidolith bedarf man ungefähr 2 Thle. Salzsäure von 1,20 Dichte. Zu der noch heissen Masse wird nun Salpetersäure zugesetzt, um das Eisen vollständig in Oxyd umzuwandeln. Hierzu kann man sich auch des unterchlorigsauren Natrons bedienen. Die nach der Behandlung mit Salzsäure ausgeschiedene *Kieselsäure* löst sich leicht in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron, bis auf einen geringen Rückstand,

der grösstentheils aus Quarz besteht, welcher dem Minerale beigemengt war; sie bildet daher ein *nicht werthloses Nebenprodukt* bei diesem Processe. Die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit ist durch die vorhergegangene Operation so weit verdünnt, dass aus derselben durch Zusatz von kohlensaurem Natron nur Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Manganoxydul u. s. w. gefällt werden, während alles Lithium in Lösung bleibt. Hat man die Fällung bei kochender Flüssigkeit vorgenommen, so wird der grösste Theil der Oxyde daraus entfernt und dieselbe enthält nun fast nichts als die Chloride des Lithiums, Rubidiums, Cäsiums, Thalliums, Natriums, Kaliums, sehr wenig Kieselsäure und eine geringe Menge von schwefelsauren Salzen, welche von dem angewandten kohlensauren Natron und der Salzsäure herrühren. Diese Salze brauchen aber nicht entfernt zu werden, da sie auf weitere Operationen keinen störenden Einfluss üben. Zum Fällen der Thonerde u. s. w. wendet man, wie sich von selbst versteht, nicht viel mehr von kohlensaurem Natron an als eben hierzu nothwendig ist.

Das alkalisch reagirende Filtrat wird in einem eisernen Gefässe eingedampft, wobei sich noch etwas kohlensaure Magnesia, kohlensaures Manganoxyd u. s. w. abscheiden, nach deren Entfernung man die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach sauer macht, und dann von einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinchlorid in Wasser etwas mehr zusetzt als nach einer vorläufig gemachten Bestimmung nothwendig ist, um alles Rubidium, Cäsium und Thallium in die entsprechenden Platinverbindungen zu verwandeln. Die vorläufige Bestimmung der Menge der zuzusetzenden Kaliumplatinchloridlösung muss jedoch mit Platinchlorid geschehen, da die Abscheidung der letzten Portionen des Rubidiums durch Kaliumplatinchlorid nur langsam und schwierig erfolgt. Je mehr nämlich eine Flüssigkeit Kaliumchlorid enthält, desto weniger ist Kaliumplatinchlorid darin löslich, so dass eine ganz concentrirte Lösung von Kaliumchlorid nur Spuren der Platinverbindung zu lösen vermag. Es lässt sich daher das Kaliumplatinchlorid aus seiner Lösung in Wasser fast gänzlich fällen, wenn man eine genügende Menge von Kaliumchlorid zusetzt und dieselbe soweit abdampft, bis dieses herauszukrystallisiren beginnt.

Da nun der Gehalt der obigen Lösung an Kaliumchlorid in dem Grade wächst, als sich Rubidium u. s. w. durch das zugesetzte Kaliumplatinchlorid ausgeschieden hat, so geschieht es, dass sich neben dem Rubidium- u. s. w. Platinchlorid zugleich auch Kaliumplatinchlorid auszuscheiden beginnt, so dass die Flüssigkeit noch Rubidium enthält, während doch schon neben dem Rubidiumplatinchlorid auch Kaliumplatinchlorid herausfällt. Man muss daher die kalt gesättigte Kaliumplatinchloridlösung zu der vorher erhitzten Flüssigkeit hinzusetzen und sie dann bis zum Herauskrystallisiren des Kaliumchlorides eindampfen.

Hierbei wird das sich mit ausscheidende Kaliumplatinchlorid nach und nach in Rubidiumplatinchlorid umgesetzt, und man gelangt so zu einer möglichst vollständigen Abscheidung des Rubidiums u. s. w. Indessen muss man immer noch die Flüssigkeit auf Rubidium mittelst des Spectralapparates untersuchen, und wenn sie davon noch enthält, eine neue Abdampfung unter Zusatz von etwas Kaliumplatinchloridlösung vornehmen. Obwol, wie man sieht, die vollständige Abscheidung der genannten Metalle durch dieses Salz, welches hierzu zuerst von Lefevre[1]) vorgeschlagen wurde, mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, so ist, wie Verf. glaubt, dieselbe doch der fractionirten Fällung mit Platinchlorid weit vorzuziehen, weil die Arbeit damit doch noch eine geringere ist und man mit einer weit kleineren Menge von Platin ausreicht. Das durch die vorhergehenden Operationen abgeschiedene Gemenge von Rubidium-, Cäsium- und Thalliumplatinchlorid wird nun abgesondert und für sich weiter behandelt. Aus dem Filtrate erhält man das überschüssig zugesetzte Platin am besten durch Schwefelammon. Es ist dies Verfahren der Anwendung des Zinkes oder des Traubenzuckers bei Weitem vorzuziehen. Aus der vom Platinsulfid getrennten Flüssigkeit ist nunmehr das Lithium zu gewinnen. Dies geschieht, indem man dieselbe concentrirt und das Lithion als kohlensaures Salz mit kohlensaurem Natron fällt. Hat man hierbei vorher das Natrium- und Kaliumchlorid durch Herauskrystallisiren grösstentheils entfernt und das Ammoniak durch Zusatz von Aetznatron vertrieben, so kann man die Mutterlauge, aus der das Lithion gefällt wurde und die immer noch etwas Lithion und einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron enthält, wieder bei der nächsten Operation verwenden.

Hinsichtlich der Berabeitung des *Glimmers von Zinnwald* gilt was vom Lepidolith angeführt wurde, da beide Mineralien im Ganzen genommen, dasselbe Verhalten zeigen. Der Glimmer schmilzt jedoch leichter, schäumt dabei weniger auf als der Lepidolith und giebt eine dunkelgrüne glasartige Masse, deren Dichte 2,7 beträgt. Da derselbe weit mehr Eisen enthält als der Lepidolith, so ist es vortheilhafter, die Oxydation desselben mit unterchlorigsaurem Natron als mit Salpetersäure zu bewirken. Die weitere Behandlung bleibt ganz dieselbe.

Dieses Verfahren zur Gewinnung des Lithions u. s. w. aus den genannten Lithionglimmern, welches sich wohl auch ohne Anstand auf alle anderen Glimmer dieser Art anwenden lassen wird, bietet demnach den Vortheil, dass es, ohne complicirter zu sein als das von Fuchs angegebene (Aufschliessen mit Kalk), gestattet, weit grössere Quantitäten des Minerals auf einmal in Arbeit zu nehmen, indem man das-

1) Lefevre, Compt. rend. LV p. 430.



selbe nicht mit anderen Körpern zu mengen braucht, um es aufzuschliessen. Die auszuwaschenden Massen sind daher geringer und folglich ist auch die Menge der abzudampfenden Flüssigkeit eine bei Weitem nicht so grosse als bei jedem anderen Verfahren. Das Schmelzen der genannten Mineralien geht überdies rascher vor sich und bedarf weniger Brennmaterial als das anhaltende Glühen des Gemenges derselben mit den sonst zum Aufschliessen dienenden Substanzen. Die Aufschliessung ist ferner eine vollständige und daher sowol aus diesem Grunde, als auch weil man die geringeren Massen besser auswaschen kann, die Ausbeute eine grössere. Jedenfalls finden sich in einer Sodafabrik alle Bedingungen zur vortheilhaften Bearbeitung der Lithionglimmer vereinigt, theils weil die Nebenprodukte wieder in diese Fabrikation zurückkehren oder anderweitige Verwendung finden, wie die Thonerde und die lösliche Kieselsäure, deren Gewicht nahezu die Hälfte von dem des verarbeiteten Materials beträgt, hauptsächlich aber, weil Salzsäure und kohlensaures Natron die einzigen Materialien sind, die bei dem angegebenen Verfahren gebraucht werden, wenn man nur die Gewinnung des Lithions, nicht aber auch die weitere Bearbeitung der hierbei bleibenden Mutterlaugen auf Rubidium u. s. w. beabsichtigt. Dies dürfte auch für Sodafabriken das Zweckmässigste sein, weil die Operationen, welche zur Gewinnung des Rubidiums u. s. w. nothwendig sind, obwol an sich sehr einfach, doch nicht mehr gut in den Betrieb einer Sodafabrik passen. Für diesen Fall wäre es am geeignetsten, zuerst das Lithion durch kohlensaures Natron von den Chloriden des Rubidiums u. s. w. abzuscheiden, dann die von dem kohlensauren Lithion getrennte Flüssigkeit mit Salzsäure zu sättigen, das Kochsalz durch Abdampfen, so weit dies ohne Verlust von Rubidiumchlorid geschehen kann, zu entfernen und die noch etwas lithionhaltige Mutterlauge, zur Trockne eingedampft, als ein vorzügliches Rohmaterial zur Gewinnung des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums in den Handel zu bringen. Eine Fabrik, die nur 1000 Ctr. Lepidolith im Jahre verarbeitet, kann ungefähr 78 Ctr. kohlensaures Lithion enthalten; die Mutterlauge giebt dann 6,5 Ctr. cäsiumhaltiges Rubidiumchlorid und 6 Pfd. Thallium. Die gleiche Quantität Glimmer von der Beschaffenheit des hier untersuchten giebt eine Ausbeute von 37 Ctr. kohlensaurem Lithion, 9 Ctr. Rubidiumchlorid, das reicher an Cäsium ist als das aus dem Lepidolith gewonnene und etwas mehr Thallium als der Lepidolith enthält.

Es wäre noch zu untersuchen, ob das angegebene Verfahren nicht dahin abgeändert werden könnte, dass statt des kohlensauren Natrons kohlensaures Kali in Anwendung gebracht würde. Hierdurch liessen sich die ungefähr 12 Proc. von kohlensaurem Kali, welche dem Kaliumgehalte des Lithionglimmer entsprechen, in Form von 13 Proc. Ka-

liumchlorid gewinnen, und vielleicht auch sonst noch einige Vortheile erreichen. Der Verf. hat diese Methode auch für die quantitative Analyse angewandt und giebt Belege für die Brauchbarkeit derselben zu diesem Zwecke.

Alexander Müller[1]) (in Stockholm) bemerkt, dass auch er, übereinstimmend mit Schrötter, früher empfohlen habe den Glimmer nach vorhergegangener Schmelzung und Pulverisirung mit Säure zu zersetzen; er giebt aber zu diesem Zwecke der *Schwefelsäure* den Vorzug vor der Salzsäure, weil dadurch die Abscheidung der Erdbasen leichter geschehe[2]).

C. Ritter v. Hauer[3]) kritisirt vorstehende Methode Schrötter's in herber Weise und empfiehlt sein im Jahre 1856[4]) vorgeschlagenes Verfahren, welches darin besteht, dass fein gepulverter Lepidolith mit dem halben Gewicht Gyps gemengt und geglüht wird, wobei eine Umsetzung der Art stattfindet, dass aus der gefritteten Masse das Alkali ausgelaugt werden kann. Nach Fällung von etwas Thonerde und Manganoxydul, so wie des schwefelsauren Kalkes und nach dem Auskrystallisirenlassen des grössten Theils des schwefelsauren Kalis aus der eingeengten Lauge erhält man durch Fällen mit kohlensaurem Natron das Lithion als kohlensaures Salz. Der Verbrauch an Reagentien ist mithin unerheblich, während es bei Schrötter's Verfahren dessen Ausführung im Grossen unmöglich macht! Die Ausbeute an Lithion nach v. Hauer's Verfahren beträgt mindestens $^2/_3$ der im Lepidolith enthaltenen Menge.

---

1) Alex. Müller, Journ. für prakt. Chemie XCV p. 43.

2) So vorzüglich auch obige Methode der Lithiongewinnung ist, so leidet sie doch an dem Uebelstand, dass sie eine Salzsäuremenge consumirt (auf 1000 Ctr. Lepidolith 2000 Ctr. Salzsäure), die bei dem gesteigerten Verbrauche an Salzsäure zu den manchfaltigsten Anwendungen nicht immer leicht zu beschaffen sein wird. Ist es möglich, nach Ward's Methode (Jahresbericht 1864 p. 198) dem Feldspath alles Kali zu entziehen, so wird es keine Schwierigkeiten machen, auch aus dem Lepidolith durch Fritten desselben mit Flussspath und Kreide, die Alkalien frei zu machen. Es müsste denn die Schwerlöslichkeit des Lithionhydrates in Wasser die Ausführbarkeit der Methode in Frage stellen. Auf alle Fälle sind Versuche in dieser Richtung angezeigt. D. Red.

3) C. Ritter v. Hauer, Journ. für prakt. Chemie XCV p. 148; Bullet. de la société chim. 1865 Novembre p. 352.

4) Journ. für prakt. Chemie (1856) LXVIII p. 312.

Kochsalz.

C. Zincken[1]) fand (im März 1865) unter den Stassfurter Salzen[2]) ein neues Salz, welches er Kainit[3]) nannte. Nach Graf wurde darin gefunden

18,52	Wasser
19,69	Chlor
28,09	Schwefelsäure
14,78	Magnesia
17,83	Kalium
2,96	Natrium
0,15	Kalk
102,02	

Diese Bestandtheile würden etwa der Formel entsprechen:

$$5 \left\{ \begin{matrix} Mg \\ Ca \end{matrix} \right. SO_4 + 4 \left\{ \begin{matrix} K \\ Na \end{matrix} \right. Cl + 15HO.$$

Der Kaligehalt scheint etwas zu hoch angegeben zu sein. Nach Reichardt's Analyse ist der Kainit zusammengesetzt aus:

	Wasser
18,56	Chlor
30,00	Schwefelsäure
14,76	Magnesia
14,27	Kalium
4,37	Natrium
0,22	Rückstand

Die Ergebnisse der beiden Analysen stimmen bis auf den circa 2 Proc. differirenden Alkaligehalt ziemlich genau überein. Die Bemerkung möge hier noch eine Stelle finden, dass der Kainit theilweise Partieen von ausgeschiedenem Chlornatrium einschliesst, und dass dieser Umstand bei der Wahl der Stücke zur Analyse sorgfältig berücksichtigt werden muss.

Nach einer brieflichen Mittheilung von F. Michels (unterm 3. December 1865) ist der Kainit oder Schönit (nach einer neuen Analyse von E. Reichardt)[4]) als $KO, SO_3 + MgO, SO_3 + MgCl + 6HO$ zu betrachten. Durch Alkohol und durch Wasser lässt

1) C. Zincken, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 79, 288.

2) Jahresbericht 1864 p. 202.

3) Nach einer der Redaktion des Jahresberichts (unterm 12. Jan. 1866) von Stassfurt *amtlich* zugestellten Mittheilung wurde das neue Mineral bereits im December 1864 der geologischen Versammlung in Berlin und der naturforschenden Gesellschaft zu Halle überreicht und hervorgehoben, dass man es als eine Verbindung von Pikromerit ($KO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6HO$) mit 1 Aeq. Chlormagnesium, oder als eine Verbindung von Sylvin mit 2 Aeq. Kieserit (mit 3HO) betrachten könne.

4) E. Reichardt, Neues Jahrbuch für Mineralogie 1865 Heft 5 p. 602.

sich daraus Chlormagnesium extrahiren und es bleibt unter Erhaltung der ursprünglichen Form krystallisirtes Doppelsalz $KO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6HO$ (welches von Rammelsberg früher bereits mit dem Namen Pikromerit bezeichnet wurde) zurück. Im Grossen wird das neue Mineral stets mit Steinsalz durchwaschen gewonnen, so dass der bergmännisch geförderte Kainit nicht mehr als 20 — 22 Proc. schwefelsaures Kali enthält. Der Kainit ist im hohen Grade geeignet, die Aufmerksamkeit der Techniker in Anspruch zu nehmen, da darin das Kali als schwefelsaures Salz sich findet, welches bisher künstlich mit Vortheil darzustellen vergeblich angestrebt wurde.[1])

Fr. Behne[2]) hat für die Supplemente von Prechtl's Encyclopädie den Artikel „Kochsalz" bearbeitet, der eine ausführliche und gut geschriebene Monographie über die Eigenschaften, das Vorkommen und die Gewinnung des Salzes als Steinsalz, aus Soolen, aus dem Meerwasser darstellt. Sie reiht sich würdig an die den nämlichen Gegenstand behandelnde Arbeit von Ph. Schwarzenberg[3]) in Bolley's Handbuch der chemischen Technologie.

H. Hahn[4]) theilt die Resultate der chemischen Untersuchung der Salinenprodukte der hannoverschen Salinen Salzderhelden, Sülbeck und Rothenfelde mit.

Salzproduktion in Europa. Nach O. Hausner[5]) beträgt die Produktion an Stein-, Sud- und Meersalz in Europa 94,984,000 Ctr. (im Werthe von 577,300,000 Frcs.), davon kommen auf

Grossbritannien	32,400,000 Ctr.
Frankreich	12,600,000 „
Russland	8,380,000 „
Preussen	5,230,000 „
Oesterreich	8,300,000 „
Spanien	7,880,000 „
Italien	5,900,000 „
Portugal	4,180,000 „
Deutschland	4,174,000 „
(davon Bayern	1,010,000 „
„ Württemberg	958,000 „
„ Hannover)	734,000 „
Schweiz	530,000 „
etc. etc.	

1) Vergl. Berggeist 1865 Nr. 100 p. 455.
2) Supplemente zu Prechtl's Encyclopädie 1865 Bd. IV p. 58—205.
3) Bolley, Handbuch der chem. Technologie 1865 Bd. II 1. Gruppe p. 63—177.
4) H. Hahn, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 53, 69.
5) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa 1865 Bd. II p. 234.

H. Schröder[1]) legt die technologischen (und wirthschaftlichen) Gründe, welche gegen die Salzregalität und die Salzsteuer sprechen, in überzeugender Weise dar. Wir geben in Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes aus der gediegenen Arbeit einen gedrängten Auszug. Sieht man zunächst von der schädlichen Wirkung der hohen Verbrauchssteuer auf Salz ab und betrachtet man vorerst nur die nachtheiligen Folgen, welche lediglich aus dem Staatsmonopol der Gewinnung und Bereitung von Kochsalz und des inländischen Grosshandels mit Kochsalz sich mit Nothwendigkeit ergeben. Der Betrieb der *ergiebigen* Salzwerke würde, wenn die Salzproduktion der Privatconcurrenz überlassen wäre, ein weit grösserer und vollkommenerer sein, der Betrieb *minder* ergiebiger Salzwerke aber ganz eingestellt werden. Alles Salz, welches zum Verbrauch gelangt, würde in Folge dessen billiger erzeugt, und selbst bei einem gleichen Steuerertrag für die Staatsfinanzen, dennoch billiger sein. Es leuchtet diese Thatsache unzweifelhaft ein, wenn man die Erzeugungskosten des Salzes in den verschiedenen Staaten vergleicht, in welchen das Salzregal noch besteht, wie in Oesterreich, Preussen, Bayern, Württemberg, Baden u. s. w., und wenn man diese Erzeugungskosten neben diejenigen stellt, welche in den Ländern ohne Salzregalität vorkommen. In den badischen Salinen Dürrheim und Rappenau z. B. berechnen sich die Kosten eines Centners Kochsalz von 1 fl. 10 kr. bis zu 1 fl. 40 kr., wenn Zinsen und Amortisation des Anlagekapitals, Gewinnungs-, Fracht- und Verwaltungskosten zusammengerechnet werden. Noch höher belaufen sich die Herstellungskosten da, wo Soole *gradirt* wird, wie z. B. in Nauheim, Kreuznach und Dürkheim, oder wo die Soole mit Holz, statt mit Steinkohlen oder Braunkohlen eingedampft wird, wie in den meisten bayerischen Salinen; am theuersten da, wo beides der Fall ist. Die Erzeugungskosten des Centners Salz, in dem oben näher bezeichneten Sinne berechnet, kamen deshalb in Bayern bis in die fünfziger Jahre durchschnittlich auf 8 bis 4 fl. zu stehen. Bei freier Concurrenz würden jedoch Salinen wie Dürkheim, dessen Soole nur 1 bis 1,5 Proc., Kissingen, dessen Soole nur 2,5 Proc. Salz enthält, und Andere sicher nicht betrieben werden. Das Salzwerk Stassfurt fördert bekanntlich seit einigen Jahren das Steinsalz so billig, dass das unreinere als Fabriksalz zu verwendende gemahlen zu 5 Sgr., das feinste Speisesalz gemahlen zu $6^1/_2$ Sgr. per Ctr. in den Handel gebracht wird. Dieses Steinsalz enthält 98 Proc. reines Chlornatrium, und ist das reinste Kochsalz, welches in Preussen gewonnen wird. An die Magdeburger Fabriken verkauft Stassfurt das Steinsalz gemahlen zu 4 Sgr. (14 kr.). Auch in dem württembergischen Steinsalzberg-

1) H. Schröder, Württemberg. Gewerbebl. 1865 p. 261—268.

werke Wilhelmsglück bei Hall kann der Centner Steinsalz sehr billig gefördert werden, und wird gemahlen zu 14 kr. der Ctr. nach Bayern verkauft. Den Centner im Gutgewicht von 101 Pfd. ohne Verpackung an Fabriken zu 18 kr. zu erlassen, war 1848 in Württemberg bestimmt, ist aber 1851, um Missbräuchen vorzubeugen, wieder zurückgenommen worden. Auch in der württembergischen Saline Jaxtfeld am Neckar wird Steinsalz gewonnen. Die Herstellung des Schachts ist jedoch so theuer gekommen, dass dasselbe nur zu 27 bis 30 kr. der Ctr. gemahlen an die Rheinischen Fabriken und an die Holländische Regierung abgegeben wird.

In Frankreich besteht für die Produktion und den Verbrauch des Salzes kein Staatsmonopol, und es wird nur eine Verbrauchssteuer erhoben. In dem Steinsalzbergwerk zu Dieuze in Lothringen wird der Centner gemahlen auf etwa 9 kr. zu stehen kommen, und dasselbe könnte unter einem Franken der Centner bis an den Rhein geliefert werden, wenn die Einfuhr frei wäre. Im Jahre 1861 ist in der That französisches Steinsalz über Mannheim in die unteren Donaugegenden exportirt worden. Seine Concurrenz mit den reichen Steinsalzlagern der Karpathen wäre gewiss nicht möglich, wenn in Oesterreich wie in Frankreich die Produktion freigegeben wäre. Der Versuch musste allerdings wieder aufgegeben werden, weil die Kosten der controlirenden Schiffsbegleitung unverhältnissmässig hoch anliefen. An den Ufern des Mittelmeeres wird in Frankreich das Meersalz für 30 bis 40 Centimes, also für 7 bis 11 kr. etwa per Ctr. gewonnen. In Grossbritannien, wo auch die Salzsteuer seit 1825 ganz aufgehoben ist, bezahlt der Sodafabrikant für den Centner Salz nur 6 bis 9 kr.

Es wäre, sagt der Verf., bei der Erneuerung der Zollvereinsverträge um so leichter, eine Vereinigung über die Aufhebung des Monopols zu erzielen, als Nassau und Sachsen, ähnlich wie die Schweiz, ohnehin schon nur das Monopol des Salzhandels, nicht der Salzproduktion bei sich eingeführt haben, und als Hannover und Oldenburg selbst bei ihrem Eintritt in den Zollverein doch diese Salzregalität nicht aufgenommen haben. Aehnlich ist diess auch in Belgien, in Frankreich und selbst in Russland der Fall. Monopolfrei und steuerfrei zugleich, wie in England, ist das Salz nur in Hamburg und Bremen und endlich in Mecklenburg, in welcher Beziehung das letztere wirthschaftlich als ein Vorbild dienen mag.

Nach dem Durchschnitt mehrjähriger Staatsvoranschläge über die Reineinnahme aus dem Salzregal beträgt diese Reineinnahme per Kopf der Bevölkerung in Oesterreich etwa 50 kr., in Baden 45 kr., in Bayern 32 kr., in Württemberg 30 kr. u. s. w. Dieser Steuerreinertrag kommt fast lediglich auf Rechnung des Speisesalzes, indem der Verkauf von Viehsalz, Düngersalz und Fabriksalz dazu nur

sehr wenig beiträgt. Als Speisesalz werden nach dem Durchschnitt mehrerer Jahre verbraucht: in England 23 Pfd., in Württemberg 22 Pfd., in Baden 21 Pfd., in Preussen 17 Pfd., in Bayern 17 Pfd., in Sachsen 14 Pfd. u. s. w. auf den Kopf der Bevölkerung. Nehmen wir nur 18 Pfd. als wirkliches Bedürfniss an. Das Pfund Speisesalz wird im Kleinverkehr in Preussen zu 1 Sgr., d. i. $3^1/_2$ kr., in Baden und Württemberg zu 3 kr., in den einzelnen österreichischen Kronländern zu sehr verschiedenen, meist höheren Preisen, in Rheinbayern zu 4 kr. verkauft. Den Preis des Speisesalzes im Kleinverkehr demnach zu 3 bis 4 kr. per Pfd. angenommen, ergiebt sich sonach für die erforderlichen 18 Pfd. auf den Kopf per Jahr eine Ausgabe von 54 kr. bis 1 fl. 12 kr. Zieht man hiervon den Steuerreinertrag mit 30 kr. bis 50 kr. ab, so bleiben 22 bis 24 kr. für den durchschnittlichen Erzeugungspreis von 18 Pfd. Speisesalz, Zinsen, Amortisation, Verpackung, Transport, Verwaltung und die Aufschlagsprocente des Kleinhändlers mitgerechnet. Nach sachkundigen Schätzungen würde man bei angemessener Vervollständigung der Abbau- und Förderungs-Einrichtungen den Centner Steinsalz in Stassfurt bei Magdeburg zu $2^1/_2$ Sgr. liefern können, der jetzt gemahlen 5 Sgr. kostet. In Wilhelmsglück in Württemberg könnte der Centner Steinsalz, der jetzt faktisch, gemahlen, für 14 kr. an Bayern abgegeben wird, in rohen Blöcken zu 7 kr. gefördert und gemahlen mit Vortheil zu 10 bis 12 kr. abgegeben werden. In den Neckarsalinen kann man bei Anwendung sogenannter Dampfpfannen mit 100 Pfd. guter Kohle 350 Pfd. Sudsalz aus gesättigter Soole gewinnen. Es liesse sich daher der Centner Sudsalz ohne Zweifel zu 15 bis 16 kr. loco Saline herstellen. Dem gegenüber betreibt man, freilich unter der Regalität und Steuer, z. B. in Salzhausen im Grossherzogthum Hessen eine Saline, deren Soole kaum so viel Salz enthält, als das Meerwasser. Man verstärkt jetzt diese Soole durch Stassfurter Steinsalz [1]), welches bis Salzhausen geliefert mit 1 fl. 40 kr. der Ctr. bezahlt wird. Auf der Saline wird sodann der Werth des Centners gewonnenen Sudsalzes zu 2 fl. 30 kr. angesetzt, so dass auf Kosten des Landes an jedem Centner noch 50 kr. als gewonnen verrechnet werden. Nach Vorstehendem muss der Einzelne der Regalität und Steuer zuliebe 48 kr. bis zu einem Gulden jährlich für sein Speisesalz mehr ausgeben. Rechnet man die Familie durchschnittlich zu 4 Köpfen, so macht diess eine Ausgabe von 3 bis 4 fl. auf die Familie. Nun bedürfen gerade die ärmeren Familien mehr Speisesalz als die Wohlhabenden, denn sie nähren sich mehr von Brod, Kartoffeln, Käse etc. als jene. Sie würden auch theilweise das billigere

---

1) Eine ähnliche Verstärkung der Soole durch Erfurter Steinsalz findet auch in Kissingen statt. D. Red.

Steinsalz dem Sudsalz vorziehen. Für eine zahlreichere Arbeiterfamilie kann diese Mehrausgabe für Speisesalz demnach auf 8 fl. jährlich steigen. Als in Berlin 1834 der Preis des Speisesalzes um $^1/_6$ ermässigt wurde, war das Staatseinkommen aus der Salzsteuer in Folge grösseren Verbrauchs schon nach 6 Jahren wieder eben so hoch, als vorher. In Baden wurde der Preis 1833, in Württemberg 1834 von 4 kr. auf 3 kr. per Pfund herabgesetzt. Der Verbrauch stieg in Einem Jahre in Baden um 16 Proc., in Württemberg in wenig Jahren um 28 bis 29 Proc. Als in England 1825 die übermässig hohe Salzsteuer gänzlich aufgehoben war, hat der Consum von Speisesalz sich in wenig Jahren mehr als verdreifacht.

Niemand bestreitet, dass die englische Viehzucht der deutschen überlegen ist; aber in England ist es Sitte, dem Zuchtvieh (in Procenten des Trockengewichtes der Nahrung desselben), ungefähr in der nämlichen Menge ($^1/_2$ bis $1^1/_2$ Proc.) Kochsalz zu geben, in welcher es der Menschennahrung zugefügt wird. Die Schweiz ist durch ihre vortreffliche Viehzucht bekannt; es wird dort das Viehsalz abgabenfrei geliefert, und es wird dem Vieh viel mehr Salz verfüttert, als in Deutschland. Die Vortrefflichkeit des Zuchtviehs der Küstenländer, welche billiges Seesalz haben, überhaupt aller Länder, welche wohlfeiles Salz besitzen, ist weltbekannt. Wie steht es nun in dieser Beziehung in Deutschland? In Preussen wird der Centner Viehsalz zu einem Thaler bis jetzt abgegeben. Nach Dieterici wurden im Jahre 1853 183,460 Centner Viehsalz abgesetzt. Die Hausthiere hatten aber 52 Millionen Centner Gewicht. Vertheilt man dieses Salz gleichmässig auf den Gesammtviehstand nach Maassgabe des Körpergewichts, so kommt auf einen Ochsen täglich ein Quentchen etwa, auf ein Schaf $^1/_{12}$ Quentchen [1]). In England erhält ein Ochse täglich 10 bis 11 Loth Salz, ein Schaf nahe 1 Loth. Würde das Vieh im Zollverein ebenso genährt, wie in England, so würden im Zollverein 21 Mill. Centner Salz jährlich gebraucht, während jetzt nur 5 bis 6 Millionen producirt werden, also nur $^1/_4$ etwa des Bedürfnisses für Menschen und Thiere, von dem Salzbedürfniss für den Landbau und die Industrie nicht zu reden. Man hätte nicht nöthig zu besorgen, dass die deutschen Salzlager diese Quantität nicht würden liefern können, sie sind auf Jahrhunderte, ja Jahrtausende hinaus unerschöpflich; wir brauchen nur zu erinnern an das grosse Salzlager, welches sich von Magdeburg durch Thüringen bis Basel erstreckt, und seine Hauptaufschlüsse bei Stassfurt, am Neckar, in Wilhelmsglück bei Schwäbisch-Hall und in Schweizerhall hat; ebenso an das reiche Lüneburger Salzlager; an die Salz-

1) Seit dem Emporblühen der Stassfurter Salzindustrie hat sich das Missverhältniss wesentlich gebessert. D. Red.

lager in Westphalen; an das grosse Lager von Bayern durch das Salzburgische und das Salzkammergut bis Steiermark; endlich an die für die deutschen Grenzlande wichtigen Lager von Lothringen bei Dieuze, und von Galizien bei Wieliczka u. s. w.

Auch in der Landwirthschaft, als Beigabe zum Dünger, hat das Salz Anwendung gefunden; namentlich wird dasselbe zu diesem Zwecke in England noch vielfach benutzt. Als Zusatz zu Knochenmehl könnte Düngersalz dadurch sehr nützlich wirken, dass es die mit Erhitzung verbundene Gährung des aufbewahrten Knochenmehls, besonders bei feuchter Luft, mässigt oder ganz verhindert.

England verarbeitet etwa 3 Millionen Centner Salz jährlich zu Glaubersalz und Soda; Frankreich 1 Million, die Zollvereinsstaaten $^1/_2$ Million Centner. Trotz des Schutzzolls von 1 fl. 45 kr. auf den Centner Soda werden doch noch mindestens 20 bis 30 Tausend Centner Soda jährlich aus England in Deutschland eingeführt. Aus 58 Pfund Kochsalz erhält man theoretisch 53 Pfund calcinirte Soda. Zu einem Centner Soda bedarf man also mehr als einen Centner Kochsalz. Die Praxis erfordert $1^2/_5$ bis $1^1/_2$ Centner Salz auf 1 Centner hochgrädiger Soda. Nun hat der englische Fabrikant den Centner Kochsalz zu 9 bis 12 kr., den deutschen aber kommt dasselbe mindestens auf 40 kr. bis 1 fl. zu stehen; der Unterschied ist auf den Centner Soda etwa 1 fl.

Mit der Fabrikation von Glaubersalz und Soda hängt unmittelbar die Glasfabrikation zusammen. Jede Vertheuerung von Glaubersalz und Soda hat eine Vertheuerung des Glases zur Folge. Auch der deutschen Glasfabrikation ist durch die Salzregalität und die Salzsteuer das Mitwirken auf dem Weltmarkte erschwert. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist billiges Kochsalz für die Gerberei. In England werden die Häute sorgfältig gesalzen. Der Vorzug, welcher den überseeisch nach Deutschland gelangenden Wildhäuten gegeben wird, mag theilweise davon herrühren, dass sie eingesalzen in den Handel kommen. Wenn in Deutschland die Häute schlechter conservirt und getrocknet werden, als in England, wenn das Leder, welches aus solchen Häuten gewonnen wird, selbst bei sonst in Deutschland durchschnittlich vorzüglichem Gerbeverfahren nicht selten einen geringeren Preis hat, so ist dies wesentlich den hohen Salzpreisen und deshalb zu schwachem Salzverbrauche zuzuschreiben. Welche Vermehrung des Nationalreichthums mit einer verbesserten Behandlung der Häute verbunden wäre, braucht nicht durch Rechnung nachgewiesen zu werden. Die erwähnten Beispiele mögen genügen, um darzulegen, von welch' schädlichem Einflusse das Salzregal und die Salzsteuer auf einige der wichtigsten Industriezweige ist [1]).

1) Vergl. W. E. F. v. Thielau, Gemeinschaftliche Produktionssteuer von Salz und Rübenzucker, Braunschweig 1851.

Schiesspulver und ähnliche Präparate.

Wie früher Hearder und Schrötter[1]) und Bianchi[2]), so stellte neuerdings F. A. Abel[3]) (in Woolwich) Untersuchungen an über das Verhalten des Schiesspulvers beim Erhitzen im luftverdünnten Raume. Werden kleine Mengen Pulver unter dem Recipienten einer Luftpumpe bei 15 — 51 Millim. Druck mit einem glühenden Platindrahte berührt, so kommen die zunächst liegenden Körner in's Schmelzen, entwickeln Schwefeldämpfe und entzünden sich endlich, wobei sie den Rest des Pulvers unentzündet wegschleudern. Bei 76 Millim. Druck findet nach einigen Sekunden vollständige Entzündung statt. Dasselbe Resultat ergab sich bei Stickstoff- und Sauerstoffgas (bei gleicher Verdünnung). Erfolgte die Verbrennung bei einem Druck, der unterhalb 38 Millim. war, so enthielt der Verbrennungsraum stets salpetrige Säure und eine rettigähnlichriechende Schwefelverbindung.

Um das Pulver unexplosiv zu machen, schlägt Gale[4]) vor, das Schiesspulver mit feinem Glaspulver (1 : 4) zu mengen. Beim Gebrauche wird das Glaspulver abgesiebt.

Ueber die Bereitung von E. Schultze's Schiess- und Sprengpulver, über welches der letzte Jahresbericht schon eine Notiz[5]) brachte, ist nun eine ausführliche Beschreibung[6]) erschienen, die wir auszugsweise mittheilen[7]). Man bereitet es aus Holzfaser auf eine ähnliche Weise, wie Schiesswolle aus Baumwolle. Holz von irgend einer Art, für Sprengpulver am besten hartes, wird in dünne Blätter zertheilt, deren Dicke die Grösse des Pulverkornes bedingt und je nach der darzustellenden Sorte verändert wird. Die Blätter werden dann unter eine Durchstossmaschine gebracht, deren Stempel etwa einen der Blattdicke gleichen Durchmesser hat. Die so erhaltenen Holzcylinder werden zur Fabrikation des besten Pulvers verwendet, die übrig bleibenden durchlöcherten Holzplatten werden durch zwei recht-

---

1) Vergl. A. Schrötter, Die Chemie, Wien 1847, Bd. I p. 574.
2) Jahresbericht 1862 p. 272.
3) F. A. Abel, Chemic. News IX p. 206, 218.
4) Gale, Monit. scientif. 1865 p. 764; Bullet. de la soc. chim. 1865 Oct. p. 297; Dingl. Journ. CLXXVII p. 456.
5) Jahresbericht 1864 p. 251.
6) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 96; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1865 p. 52; Dingl. Journ. CLXXV p. 453; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1865 p. 271; Polyt. Centralbl. 1865 p. 555; Polyt. Notizbl. 1865 p. 126; Chem. Centralblatt 1865 p. 703.
7) Bemerkung über das gelbe Schiesspulver von Dy in Cassel, siehe Dingl. Journ. CLXXV p. 453.

winklig gegen einander bewegte Paar Schneidewalzen in Vierecke zerschnitten und zur Darstellung von Pulver für Festungen und die Marine verwendet. Das zerkleinerte Holz wird nun zunächt von Säuren und anderen leicht löslichen Substanzen befreit, indem in einen kupfernen Kessel so viel Wasser mit 3 Pfund Sodalösung gebracht wird, dass 100 Pfund Holz frei darin schwimmen können. Das Holz wird gut in der Flüssigkeit umgerührt und 3 bis 4 Stunden darin gekocht, dann das Kochen mit frischer Flüssigkeit 3 bis 4 Stunden wiederholt. Hierauf wird das Holz herausgenommen und 24 Stunden einem Strom frischen kalten Wassers ausgesetzt. Nach dem Trocknen werden die Holzkörner in Eisenblechkasten mit siebartigem Boden gebracht und 15 Minuten lang Dampf durchgeleitet, wobei die Proteïnkörper abgetrennt und mit dem Condensationswasser abgeführt werden. Die wieder 24 Stunden lang in einen Strom kalten, fliessenden Wassers gebrachten und dann getrockneten Holzkörner werden hierauf mit Chlorkalk oder Chlorgas gebleicht, dann mit frischem Wasser gewaschen, das fast bis zum Kochen erhitzt wird, wieder 24 Stunden lang in einen Strom von frischem, kaltem Wasser gebracht, bei mässiger Temperatur getrocknet und dann mit Säuren behandelt. Dazu werden 40 Theile concentrirter Salpetersäure von 1,48 bis 1,50 spec. Gewicht (= 47 bis 48° B.) mit 100 Theilen concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht (= 66° B.) gemischt, die Mischung umgerührt und dann an einem kalten Orte zum Gebrauche aufbewahrt.

Beim Gebrauche werden 100 Theile des Säuregemisches in einen eisernen Kessel gebracht, um welchen fortwährend kaltes Wasser circulirt, allmälig 6 Theile Holzkörner zugesetzt und das Ganze 2 bis 3 Stunden fortwährend umgerührt. Das Holz wird dann, etwa in einer Centrifugalmaschine, vollständig von den Säuren befreit, 2 bis 3 Tage in frisches, kaltes Wasser gebracht, in schwacher Sodalösung gekocht, wieder 24 Stunden frischem, kaltem Wasser ausgesetzt und darauf getrocknet. So ist das Holz für die letzte Operation fertig, die beliebig später vorgenommen werden kann und in einer Sättigung mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Salzen besteht, wozu salpetersaures Kali entweder allein oder mit salpetersaurem Baryt verwendet werden kann. Wendet man beide Salze an, so werden 22,5 Theile Kalisalpeter und 7,5 Theile Barytsalpeter in 220 Theilen Wasser von 44° C. gelöst und in der Lösung 100 Theile Holzpulver 10 bis 15 Minuten lang umgerührt. Wird Kalisalpeter allein verwendet, so werden 26 Theile davon in 220 Theilen Wasser von 20° C. gelöst und darin 100 Theile Holzkörner wie oben umgerührt. Dann wird das Pulver in Trockenräumen von 32 bis 44° C. Lufttemperatur 12 bis 18 Stunden lang getrocknet, in einer Siebtrommel von Staub befreit und ist dann gebrauchsfertig.

Sprengpulver (an dem bekanntlich kein Mangel ist) sind auch in dem Jahre 1865 [1]) aufgetaucht, so u. A. eines erfunden von den Gebrüdern Fehleisen zu Graz und von denselben Haloxylin genannt, sucht nach einer der „Grazer Tagespost" entnommenen Notiz der angezogenen Zeitungsnummer dem gewöhnlichen Pulver Concurrenz zu machen. Die Vorzüge, welche das neue Pulversurrogat besitzen soll, bestehen natürlich wieder in langsamer Verbrennung, Ungefährlichkeit und Entwickelung rauchloser, athembarer Gase. Das Sprengpulver von Küp & Comp. zu Mühlheim a. d. R. hält R. Böttger [2]) für identisch mit einem von ihm analysirten Pulver, welches sich ausserordentlich langsam entflammt, auf Papier mit glimmenden Zunder sehr schwer und nur dann zu entzünden ist, wenn ein kleiner Theil ganz fein gerieben mit dem Zunder berührt wird. Es enthält neben Schwefel und Kohle 80 Proc. Barytsalpeter, ist also dem in England erfundenen Saxifragin [3]) ähnlich oder gar mit ihm identisch.

Ehrhardt [4]) (in London) liess sich (für England) ein Schiesspulver patentiren, bestehend aus Gerbsäure oder gerbsäurereichen Materialien und chlorsaurem oder salpetersaurem Kali.

Dy [5]) (in Cassel) verbreitet sich über einen Universalsatz zu leicht explodirenden Mischungen und spricht sich dahin aus, dass der nur aus chlorsaurem Kali und Schwefelantimon bestehende Frictionssatz vollständig in Lackschichten eingehüllt zur Füllung von Zündhütchen mit vollkommener Kriegstüchtigkeit sich eigne. Auf 5 Th. Kalichlorat kommen 4 Th. Schwefelantimon ($2KO, ClO_5 + 2SbS_3 = 3KCl + 2SbO_3 + 6SO_2$).

G. Zeisler [6]) (in Leipzig) liess sich in England folgendes Verfahren zum Auslöschen von Feuer patentiren: Etwa 60 Th. raffinirter Salpeter, 36 Th. Schwefel und 4 Th. Kohle und Kalk werden gepulvert sorgfältig zusammengemischt und mit Wasser oder einer andern Flüssigkeit zu einem Teig angerührt; dieser Teig wird mittelst hydraulischer Pressen oder auf andere Weise in Patronen eingepresst, die dann in beliebiger Zahl in luftdicht geschlossene Kapseln eingeschlossen werden, wobei von ihnen aus eine Zündschnur nach aussen geführt wird, die beim Gebrauch der Masse angezündet wird. Durch das Brennen der Masse wird das Feuer erstickt. Ein gerade wesent-

1) Württemberg. Gewerbebl. 1865 p. 220; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 247.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 376.
3) Jahresbericht 1864 p. 227.
4) Ehrhardt, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 378.
5) Dy, Dingl. Journ. CLXXV p. 357—362; Polyt. Centralbl. 1865 p. 665.
6) G. Zeisler, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 18.

licher Unterschied von den bekannten Bucher'schen Feuerlöschdosen[1]) ist nicht zu erkennen.

A. W. Hofmann[2]) fand die in den chinesischen und japanesischen Zünd- oder Pyropapieren (*paper matches*) enthaltene Mischung aus 17,32 Th. Kohle, 29,14 Th. Schwefel und 53,63 Th. Salpeter bestehend. Jede Lunte enthält 0,04 Grm. von der Mischung in feines Papier gewickelt. Beim Anzünden brennen diese Papiere mit wenig leuchtender Flamme, wonach der glühende Tropfen, der sich am brennenden Theile ansammelt, glänzende Funken aussendet, die in prächtigen Verzweigungen ausstrahlen. Ein Gemenge von 1 Th. Holzkohle, $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefel $3\frac{3}{4}$ Th. Salpeter zeigte die Erscheinung noch auffallender. Nach einer Mittheilung von Clarke[3]) wird das Zündpapier so dargestellt, dass 5 Th. Lampenschwarz, 11 Thl. Schwefel und 26 — 30 Th. Schiesspulver sehr fein gemahlen mit Alkohol zu einem Teige angerührt werden, der, in Würfel von ca. $\frac{1}{4}$ Zoll Seitenlänge zerschnitten, langsam getrocknet wird. Nach dem Trocknen wird je ein solcher Würfel in einen Schlitz am Ende eines Schilfhalmes eingeklemmt, angezündet und der Halm nach unten gehalten. Nach dem ersten Aufflammen bildet sich eine geschmolzene Kugel, von der dann bald die bekannten eigenthümlichen Blitze ausgehen.

Das Düppelpapier (auch Pyropapier genannt) ist nichts anderes als nitrificirtes ungeleimtes Papier, welches nach den Mittheilungen von Dy[4]) in der Ernst- und Lustfeuerwerkerei Anwendung finden kann. Durch Tränken mit Barytchlorat, Strontiannitrat, Kupfernitrat etc. lässt es sich nach H. Schwarz[5]) zur Erzeugung farbigen Lichtes benutzen (welches im Spektroskop die charakteristischen Linien äusserst schön und deutlich zeigt).

Serpents de Pharaon. Die von Wöhler[6]) zuerst beobachtete Eigenschaft des Schwefecyanquecksilbers, beim Erhitzen sich stark aufzublähen, hat Veranlassung zu einer artigen Spielerei gegeben, die ursprünglich von Paris kam, gegenwärtig aber in grosser Menge in Nürnberg, Darmstadt, Freiberg und Potsdam angefertigt wird. Sie führt

1) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 133; 1858 p. 171; 1859 p. 186.

2) A. W. Hofmann, Chemic. News X p. 305; XI p. 24; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 156; Dingl. Journ. CLXXV p. 481; Polyt. Centralbl. 1865 p. 342; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 26.

3) Clarke, Chemic. News XI p. 25; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 48; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 157.

4) Dy, Dingl. Journ. CLXXV p. 451; Polyt. Centralbl. 1865 p. 680.

5) H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 4; Polyt. Centralbl. 1865 p. 549.

6) Wöhler, Gilbert's Annal. LXIX p. 272; Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie, Leipzig 1854, Bd. I p. 497.

den Namen Pharaoschlangen (*serpents de Pharaon*). Ihr industrieuser Erfinder heisst Mr. Barnett. Sie besteht aus einem kleinen Kegel aus Zinnfolie, beiläufig ein Zoll hoch, der ein weisses in Pastellform gebrachtes Pulver enthält. Dieser Kegel wird an der Spitze angezündet, worauf dann sogleich ein schlangenähnlicher Körper herauskriecht, knisternd und stets wachsend auf dem Boden sich ausbreitet und ungefähr 0,6—1,0 Meter lang wird. Die Quantität des so erzeugten Stoffes ist frappirend, zumal dieser Körper nicht hohl ist und so viel Zusammenhang besitzt, um in die Hand genommen werden zu können. Die Analyse dieses Pulvers ergab, dass es Schwefelcyanquecksilber sei, gemengt mit Natronsalpeter. Wenn man dieses Gemisch bis zum Glühen erhitzt, so tritt eine Zersetzung ein, worauf ein Anschwellen und Anwachsen bis zu einer unglaublichen Grösse erfolgt und es sich zeigt, dass es eine Mischung von Mellon und ein wenig Schwefelquecksilber sei. Die so entstandene Masse nimmt oft eine sehr phantastische Form an und hängt genügend zusammen; ihre Farbe ist von aussen gelb, von innen grauschwarz. Die schlangenförmige Gestalt entsteht dadurch, dass das Salz in einem Kegel von Zinnfolie durch Hitze zersetzt wird. Sowol das Halbschwefelcyanquecksilber, als das einfache Schwefelcyanquecksilber verhalten sich auf dieselbe Weise, doch enthält das letztere mehr Schwefelcyan und liefert daher eine grössere Menge Mellon. Eine Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd wird rasch durch Schwefelcyanammonium gefällt und so das Schwefelcyanquecksilber am leichtesten bereitet. Man thut gut, die Quecksilberlösung so stark als möglich anzuwenden und selbe in Ueberschuss zu erhalten. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid wird nicht so leicht gefällt wie das salpetersaure Salz, wahrscheinlich deshalb, weil das Schwefelcyanquecksilber in der Chlorverbindung etwas löslich ist.

Das Schwefelcyanammonium wird nach C. Th. Wood[1]) billig und leicht auf folgende Weise dargestellt: 1 Volumen Schwefelkohlenstoff, 4 Th. starke Ammoniaklösung und 4 Th. mit Holzgeist versetzter Spiritus werden in einer Flasche stark geschüttelt; nach 1—2 Stunden hat sich der Schwefelkohlenstoff in der Flüssigkeit mit rother Farbe gelöst, worauf dieselbe so lange gekocht wird, bis die rothe Farbe verschwindet und durch eine hellgelbe ersetzt wird. Die Lösung wird dann bei ganz niedriger Temperatur (27 — 32° C.) abgedampft, bis sie krystallisirt oder ganz trocken ist. Das so erhaltene Schwefelcyanammonium ist für den fraglichen Zweck rein genug, kann aber durch eine Umkrystallisirung aus Alkohol auch ganz weiss er-

1) C. Th. Wood, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 428.

halten werden. 1 Th. Schwefelkohlenstoff liefert hierbei genau 1 Th. Schwefelcyanammonium.

Im Frankfurter physik. Vereine erwähnte R. Böttger[1]) eine neue Entstehungsweise vom Schwefelcyanquecksilber und Mellon. Mischt man aufs Innigste zu Staub zerriebenes Cyanquecksilber mit ca. $^1/_6$ seines Gewichtes Schwefelblumen, so lässt sich dieses Gemisch ähnlich dem reinen Rhodanquecksilber entzünden und brennt dann mit Hinterlassung einer schlangenähnlichen, Mellon und schwarzem Schwefelquecksilber bestehende Masse ab.

Barytpräparate.

F. Stolba[2]) liefert Beiträge zur Kenntniss des Kieselfluorbariums[3]). Das auf gewöhnliche Weise mittelst Chlorbarium und reiner überschüssiger Kieselflusssäure dargestellte Salz hat ein spec. Gewicht von 4,27 (bei 21° C.). 1 Th. Salz erfordert 3392 bis 3802 Th. Wasser zur Lösung. Es löst sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure, wird durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Barytsulfat in chemisch reine Kieselflusssäure zersetzt und durch Sulfate und Carbonate der Alkalien ebenfalls zerlegt. Eine Auflösung des Kieselfluorbarium im Wasser ätzt beim Eindampfen in einer Glasschale das Glas stellenweise. Beim Glühen wird das Kieselfluorbarium zersetzt, indem Fluorbarium zurückbleibt. Den Vorschlag, Kieselfluorbarium (und die entsprechende Calciumverbindung) zur Glasfabrikation[4]) zu verwenden, hält der Verf. schon wegen der lästigen Entwickelung von Fluorsiliciumgas beim Schmelzen für verfehlt.

Zu dem Verfahren der Chlorbariumdarstellung von Godin[5]) bemerkt Dullo[6]), dass er bei Anwendung von 120 Th. Schwerspath, 20 Th. Kohle, 30 Th. gebranntem Kalk und 60 Th. geschmolzenem Chlorcalcium durch Glühen nicht 103 Th. trocknes Chlorbarium, sondern nur 80 Th. erhalten habe, während nicht unbeträchtliche Mengen von Chlorcalcium in Lösung gingen. Nichtsdestoweniger empfehle sich diese Darstellungsmethode von Chlorbarium da, wo man grosse Mengen Chlorcalcium als Nebenprodukt erhalte. Die Zersetung sei, wenn auch nicht vollständig, doch annähernd; eine billigere Dar-

---

1) R. Böttger, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 469; Deutsche Industriezeit. 1865 p 468.

2) F. Stolba, Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 22; Chem. Centralbl. 1866 p. 36.

3) Jahresbericht 1863 p. 228 und 345; 1865 p. 278.

4) Jahresbericht 1864 p. 310.

5) Jahresbericht 1864 p. 256.

6) Dullo, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 18.

stellung von Chlorbarium sei nicht wol denkbar, daher diese Methode wol zu beachten, da die Anwendungen des Chlorbarium immer ausgedehnter werden.

B. C. Brodie[1]) spricht sich über die Bereitungsweise von reinem Bariumsuperoxyd aus. Bei weitem der einfachste und praktischste Process zur Oxydation des Baryts ist der von Liebig und Wöhler[2]) angegebene, welcher darin besteht, eine innige Mengung von Baryt und chlorsaurem Kali einer mässigen Hitze auszusetzen. Das Gemenge wird nach und nach in einen bis zur dunkeln Rothglut erhitzten Tiegel eingetragen; sobald das chlorsaure Kali schmilzt, bemerkt man ein Erglühen. Die geschmolzene Masse wird gepulvert und mit Wasser ausgezogen, was einen unlöslichen Rückstand hinterlässt, der grosse Quantitäten von Bariumsuperoxyd enthält. Aber in diesem Produkte beträgt immerhin der Sauerstoff nicht über die Hälfte der für das Superoxyd erforderlichen Menge, und dasselbe könnte daher recht wol als ein Sesquioxyd des Bariums angesehen werden. Um nun daraus reines Bariumsuperoxyd zu erhalten, wird dasselbe fein gepulvert mit Wasser in einem Mörser zerrieben, um es ganz in Hydrat zu verwandeln, dann allmälig sehr verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugemischt, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Barytwasser wieder schwach alkalisch gemacht. Der letztere Zusatz bewirkt die Fällung der Thonerde und des Eisenoxyds. Die alkalische Lösung, welche sofort anfängt sich zu zersetzen, wird schnell durch Leinwand geseihet, und zum klaren Filtrate sodann ein Ueberschuss von ferneren Barytwasser gegeben; dadurch wird Bariumsuperoxydhydrat in glänzenden Blättchen niedergeschlagen, die in Wasser unlöslich und durch Abgiessen gewaschen werden können. Um sich zu überzeugen, ob das ganze Superoxyd gefällt ist, kann man eine kleine Portion der Flüssigkeit filtriren und angesäuert mit einer stark verdünnten Lösung von zweifach chromsaurem Kali prüfen, im Falle dann noch Barimsuperoxyd in der Flüssigkeit vorhanden ist, entsteht eine blaue Färbung in Folge der Bildung von Ueberchromsäure. Den gewaschenen Niederschlag hat man auf einem Filter zu sammeln, zwischen Fliesspapier auszupressen und unter der Luftpumpe zu trocknen, wodurch das ganze Krystallisationswasser entfernt werden kann. Das trockene Superoxyd besitzt dann die Form eines weissen feinen, der Magnesia ähnlichen Pulvers, ist wasserfrei, höchstens durch eine Spur kohlensauren Baryt verunreinigt, und vollkommen beständig.

---

1) B. C. Brodie, Poggend. Annal. CXXI p. 372; Polyt. Notizblatt 1865 p. 46.
2) Liebig und Wöhler, Poggend. Annal. XXVI p. 172 (auch Gmelin, II p. 137).

Seife.

Die von J. Pelouze[1]) empfohlene Methode der Verseifung mittelst Schwefelnatrium ist von J. Laurent[2]) (in Marseille) vom Standpunkte der praktischen Seifenfabrikation aus kritisirt worden. Pelouze hebt als einen Vorzug seines Verfahrens hervor, dass das Schwefelnatrium wohlfeiler sei als die Soda, was Laurent bestreitet, indem er behauptet, der ökonomische Vortheil zu Gunsten des Schwefelnatriums betrüge nur einige Centimes auf 100 Kilogr. (?). Wichtiger ist ein zweiter Einwurf, welcher dem Verfahren von Pelouze gemacht wird. In zwei Fabriken von Marseille stellt man täglich 20,000 Kilogr. Seife dar, wobei, würde das neue Verfahren adoptirt, etwa 500 Kubikmeter Schwefelwasserstoffgas sich entwickeln würden, welches den schädlichsten Einfluss auf die Gesundheit der Arbeiter und die hygienischen Verhältnisse von Marseille ausüben würde. (Pelouze will aber wol keineswegs, dass das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas in die Luft ströme, sondern er wird im Sinne gehabt haben, den Schwefelwasserstoff — sei es durch Laming'sche Mischung, sei es nach dem Verfahren von E. Kopp[3]) — unschädlich zu machen und den darin enthaltenen Schwefel zu verwerthen. d. Red.) Dullo[4]) bemerkt zu Pelouze's Verseifungsart, dass die Verseifung nach derselben vollständig vor sich gehe, dass er aber die Angabe, dass der unangenehme Geruch zu beseitigen sei, nicht bestätigen könne, es sei denn, dass Pelouze für die Beseitigung ein Mittel gefunden habe, das er nicht veröffentlicht hat. Selbst wenn ein Ueberschuss von Schwefelnatrium auf das Sorgfältigste vermieden und das Schwefelwasserstoffgas durch längere Erhitzung ausgetrieben wurde, blieb ein unangenehmer Geruch zurück, der nicht beseitigt werden konnte. Dagegen empfiehlt sich Pelouze's Methode ausserordentlich für die gewöhnlichen Seifen, für welche Billigkeit die Hauptsache ist, und vielleicht ist diese Seife auch für die Tuchwalkereien anwendbar.

Die reinen neutralen Seifen geben wenig Schaum und beseitigen in der That gröberen Schmutz nur langsam. Bonnamy[5]) (zu St. Germain) will nun gefunden haben, dass wenn man der Seife frisch

---

1) Jahresbericht 1864 p. 258.
2) J. Laurent, Monit. scientif. 1864 p. 772.
3) Jahresbericht 1865 p. 240.
4) Dullo, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 18.
5) Breslauer Gewerbebl. 1865 p. 133; Dingl. Journ. CLXXVII p. 411; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 553; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1451; Polyt. Notizbl. 1865 p. 284.

gefällte Thonerde, z. B. aus der Kryolith- und Bauxitindustrie, zusetzt, ihre Fähigkeit zur Reinigung wesentlich zunimmt. Am einfachsten erreicht man seinen Zweck, indem man bei der Seifenfabrikation statt der Lauge unmittelbar Natronaluminat (Thonerde-Natron) zur Verseifung der Fette benutzt. Sonst kann man auch der in Wasser geschmolzenen Seife trockenes Thonerdepulver zusetzen. Bonnamy will auch bei dem sogenannten *Cold Cream* und bei Zahnpulver Thonerde anwenden, die sich überdem leicht durch unschädliche Farbstoffe färben lässt [1]).

Zur Untersuchung von Seifen [2]) giebt Pons [3]) eine volumetrische, für technische Zwecke genügend genaue Methode an, die auf der Vergleichung mit einer Normalseife beruht, als welche eine Marseiller, bestehend aus

Natron	6 Proc.
Fette Säuren	64 „
Wasser	30 „

gewählt ist. 1 Grm. dieser Seife erfordert zur Neutralisirung genau 0,1074 Grm. Chlorcalcium. Eine Lösung von 1,074 Grm. Chlorcalcium in 1000 Kubikcentim. destillirtem Wasser wird daher genau neutralisirt werden durch ein gleiches Volum einer Lösung, die aus 10 Grm. der Normalseife, 100 Kubikcentim. Alkohol und so viel Wasser besteht, als zum Erreichen von 1000 Kubikcentim. nöthig ist; bei dem kleinsten Mehrzusatze von Seifenlösung wird daher (gerade wie bei Clark's Wasserprüfungsmethode, Jahrgang 1862 pag. 540) ein stehenbleibender Schaum entstehen. Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 10 Kubikcentim. der Normal-Chlorcalciumlösung und ca. 20 Kubikcentim. destillirtes Wasser werden in eine zugestöpselte Flasche von 60—80 Kubikcentim. Fassungsraum gebracht. Anderseits werden 10 Grm. der zu untersuchenden Seife in 100 Kubikcentim. Alkohol gelöst, wobei erdige und unlösliche Theile abgeschieden werden und gewogen und untersucht werden können. Die Seifenlösung wird dann mit destillirtem Wasser auf 1000 Kubikcentim. gebracht und die Mischung aus einer in Kubikcentim. und Zehntel Ku-

1) Die Anwendung von Natronaluminat zum Verseifen ist nichts Neues. H. Rose (Jahresbericht 1855 p. 3) führte schon 1855 an, dass der Kryolith unter dem Namen Mineralsoda in Berlin zum Verseifen Anwendung finde. Moigno (Jahresbericht 1858 p. 118) erwähnt, dass man die bei der Zersetzung des Kryoliths mit Kalkhydrat erhaltene thonerdehaltige Natronlauge zur Seifenbereitung benutzen könne. Auch die Vorschläge von Cambacères (Jahresbericht 1855 p. 401), die Thonerde zur Verseifung anzuwenden, gehören hierher. (D. Red.)

2) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 76 und 79.

3) Pons, Journ. de pharm. et de chimie 1865 p. 195; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 345.

bikcentim. getheilten Burette der Chlorkalklösung zugesetzt. Hat man einen stehenbleibenden Schaum erreicht, so liest man die verbrauchte Menge Seifenlösung ab und es verhält sich dann der Gehalt der untersuchten Seife zu dem der Normalseife, wie 10 zu der Zahl der verbrauchten Kubikcentim.

Wasserglas.

A. Pütsch[1]) empfiehlt das Wasserglas zum Schutze von hölzernen Dachkonstructionen. Nach einer Reihe von Versuchen über die beste Zusammensetzung des Wasserglassatzes wurde schliesslich folgendes Gemenge angewendet:

180 Pfd. Sand,
110 „ Glaubersalz,
10 „ Kokespulver.

Mehrere Häfen (von 4 Ctr. Capacität) wurden mit diesem Gemisch gefüllt und in dem Weissglasofen geschmolzen und blank geschürt. Das geschmolzene Wasserglas wurde ausgeschöpft und auf eisernen Platten der langsamen Abkühlung überlassen. Nach dem Erkalten wurde es fein gemahlen und durch Kochen mit Wasser in einem gusseisernen Kessel gelöst. v. Olfers[2]) spricht sich für die Anwendbarkeit des Wasserglases zum Schutze von Marmor und anderem Gestein gegen den Einfluss der Witterung aus.

H. Vohl[3]) empfiehlt zur Conservirung der Frescomalereien anstatt des Wasserglases [gegen dessen Anwendung sich neuerdings selbst W. v. Kaulbach ausgesprochen haben soll[4])] das Paraffin. Bezüglich der Details des Verfahrens sei auf die Abhandlung verwiesen.

J. E. Reynolds[5]) benutzt lösliche Kieselsäure als Collodium (Mineralcollodium). 8 Th. trocknes kieselsaures Natron, 15 Th. feiner Quarzsand und 1 Th. gepulverte Holzkohle werden gemischt, in einen glühenden Tiegel eingetragen, bis zum Schmelzen erhitzt und nach Beendigung des Aufbrausens und schliesslicher Steigerung der Hitze erkalten gelassen. Das dunkel gefärbte Glas wird

---

1) A. Pütsch, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 1865 IX p. 543; Dingl. Journ. CLXXVII p. 492; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1592.

2) v. Olfers, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1864 p. 268; Dingl. Journ. CLXXVI p. 229; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 434; Polyt. Centralbl. 1865 p. 887 u. 1017.

3) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 66.

4) Jahresbericht 1856 p. 90; 1861 p. 253.

5) J. E. Reynolds, Photograph. Archiv 1864 p. 184; Polyt. Centralbl. 1865 p. 336; Chem. Centralbl. 1865 p. 363.

in dem sechsfachen Gewichte kochenden Wassers gelöst. Man klärt die Lösung, kocht sie auf und giesst sie in ein cylindrisches Gefäss. Darin lässt man sie einige Tage stehen und hebt dann die klare Flüssigkeit ab. Man hat nun den Gehalt derselben zu bestimmen, was einfach durch Eindunsten mit überschüssiger Salzsäure, Auswaschen alles Löslichen und Wägen geschieht. Man setzt dann verdünnte Salzsäure zu und bringt sie in den Dialysator. Der Verf. empfiehlt folgende Verhältnisse: in verdünnte Salzsäure ($2^1/_2$ Unzen von 1,163 spec. Gew. mit 20 Unzen (Maass) Wasser) wurde ein gleiches Volum einer Lösung mit $6^1/_2$ Proc. Kieselsäure zugegossen und nach einer Stunde filtrirt. Dann goss man das Filtrat in einen grossen Dialysator und liess diesen in einem mit 30 Pfd. Regenwasser gefüllten irdenen Gefässe schwimmen. Das Wasser wurde täglich zweimal erneuert. Nach siebentägigem Dialysiren entstand beim Versetzen einiger Tropfen der in dem Dialysator befindlichen Flüssigkeit mit saurer Silbernitratlösung ein weisser Niederschlag, der sich wieder auflöste und eine leichte Trübung durch Chlorsilber zurückliess, ein Beweis, dass die Kieselsäure löslich und fast rein war. Die Analyse der Flüssigkeit ergab einen Gehalt von 2,3 Proc. Kieselsäure. Man muss, damit die Lösung hinreichend lange flüssig bleibt, auf 1 Proc. verdünnen und schliesslich muss man das Alkoholat der Kieselsäure präpariren. Man versetzt die einprocentige Lösung mit gleichviel Alkohol und lässt die Mischung einige Tage über Aetzkalk stehen, am besten im Vacuum. Auch kann man die Mischung in kleine, gut zugedeckte Dialysirschalen giessen und dieselbe in absolutem Alkohole schwimmen lassen. Das Alkohol darf nicht stärker als einprocentig sein. Dasselbe erstarrt nur beim langsamen Verdunsten; auf eine Glasplatte gegossen und den Dämpfen von Ammoniak ausgesetzt, erstarrt es sofort zu Gallerte. Auf diesen Eigenschaften beruht seine Verwendbarkeit als Collodium.

Alaun und Aluminate.

Ueber die Bedeutung des Bauxit's[1]) für die chemische Industrie hat R. Wagner[2]) eine Abhandlung veröffentlicht, die wir im Auszuge mittheilen. Zu den mineralischen Rohstoffen, mit denen in dem letzten Jahrzehnt die chemische Technik bereichert worden und unter welchen der Kryolith und der Carnallit eine

1) Jahresbericht 1864 p. 21, 22, 168, 173, 272.

2) R. Wagner, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 68; Monit. scientif. 1865 p. 343; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 264; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 113 und 125.

Hauptrolle spielen, ist in jüngster Zeit der Bauxit[1]) gekommen. Er ist zu betrachten als ein Eisenoxydhydrat, in welchem der grösste Theil des Eisens durch Aluminium ersetzt ist. Mit vollkommenem Rechte hob kürzlich H. Wedding[2]) die Wichtigkeit der Auffindung eines Bauxitlagers in Deutschland hervor und erinnert an die Brauneisensteine und Raseneisensteine, unter denen sich Varietäten finden dürften, in denen das Eisenoxyd durch Thonerde ersetzt ist. Dasselbe lässt sich wahrscheinlich auch von den thonigen Gelbeisensteinen sagen, welche mitunter bei völligem Ausschlusse der Kieselerde aus einem Gemenge von Thonerde- und Eisenoxydhydrat bestehen. Berthier[3]) fand z. B. in dem Gelbeisenstein von Maupas über 11 Proc. Thonerde und zwar in Gestalt von Hydrat. Wie die Redaktion des Württemberger Gewerbeblattes bemerkt[4]), dürfte sich der Bauxit sehr wahrscheinlich in denselben Thonlagern der schwäbischen Alp finden, welche auch die Bohnenerze eingeschlossen enthalten. Es ist hiemit Veranlassung genug gegeben, alle diejenigen massenhaft vorkommenden Mineralien, die man mit den Namen Braun-, Gelb-, Rasen- und Thoneisensteine belegt, namentlich die eisenarmen und als Eisenerze nicht zu verwendenden, nochmals einer Untersuchung und besonders einer Prüfung auf Thonerde zu unterwerfen.

Die Sensation, welche die Entdeckung des französischen Bauxits in den industriellen Kreisen machte, war eine ausserordentliche und zwar keineswegs nur desshalb, weil man in dem Bauxit ein für die gewerbsmässige Darstellung des Aluminiums besonders geeignetes Material gefunden zu haben glaubte, sondern ganz vorzüglich aus dem Grunde, weil der Bauxit mindestens die Hälfte seines Gewichtes an Thonerde, einer Substanz enthält, welcher die in der Technik noch immer nicht genug beachtete Eigenschaft innewohnt, eine feuerbeständige Säure zu sein, welche, nachdem sie ihre Säurefunction erfüllt, ihre basische Seite herauskehrt und dadurch von neuem für den Industriellen gewinnbringend wird. Durch letztere Eigenschaft unterscheidet sich die Thonerde technologisch ganz wesentlich und zwar vortheilhaft von der Kieselerde, mit der sie sonst viele Eigenschaften gemein hat. Die Thonerde treibt als feuerfeste Säure bei hoher Temperatur

---

1) In Deutschland wurde der Bauxit in weiteren Kreisen erst bekannt durch P. Turners Bericht über die Metalle auf der Londoner Ausstellung, Wien 1863 p. 121. (Nach einer Mittheilung von H. Wedding [Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen, Sitzung vom 6. Nov. 1865] hat M. v. Till in Krain Bauxit gefunden, welcher 6,30 Proc. Kieselsäure, 58,02 Proc. Thonerde und 8,8 Proc. Eisenoxyd enthält.)

2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1864 p. 314.

3) Hausmann, Handbuch der Mineralogie 1847 Bd. I p. 378.

4) Württemberg. Gewerbebl. 1864 p. 469.

die Kohlensäure, den Schwefelwasserstoff, die Salpetersäure, die Schwefelsäure letztere beiden allerdings theilweise zersetzt und zwar erstere mit Untersalpetersäure gemengt, letztere als ein Gemisch von schwefliger Säure mit Sauerstoff aus den Alkalisalzen dieser Säuren aus. Eine andere für die industrielle Verwendung der Thonerde höchst wichtige Eigenschaft ist die, dass die Thonerde selbst in der Weissglut weder durch Kohle noch durch Wasserstoffgas reducirt wird. Die Thonerde geht endlich mit dem Baryt eine in Wasser lösliche Verbindung ein, wodurch, da Eisenoxyd in Barytwasser unlöslich ist, eine Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd des Bauxits herbeigeführt werden kann. Die technologische Bedeutung des Bauxits für die Industrie der Alkalien (Soda, Potasche), gewisser alkalischer Erden und des Aluminiums, und überhaupt der Thonerdesalze und Aluminate liegt daher auf der Hand.

Der Verf. führt hierauf die speciellen Fälle an, in welchen die Benutzung des Bauxits in der Industrie indicirt scheint, und bezieht sich dabei zum Theil auf angestellte Versuche.

a) *Verhalten des Bauxits zu kohlensaurem Natron.* P. Morin[1]) war der erste, der den Bauxit mit Natron aufschloss, indem er ein Gemenge beider in einem Flammenofen einer intensiven Rothglut aussetzte, bis eine heraus genommene Probe mit Säure übergossen nicht mehr brauste, die gefrittete Masse auf einem Filter auslaugte, unter welchem durch Condensation von Wasserdämpfen ein luftverdünnter Raum hergestellt worden war, und die Lauge zur Trockne verdampfte. Das so erhaltene Natron-Aluminat, welches, wenn es rein ist, in 100 Th. aus 53 Th. Thonerde und 47 Th. Natron besteht, wird ohne weiteres in den Handel gebracht. Bei Versuchen, die von dem Verf. mit Thonerdehydrat und mit der oben erwähnten Mischung aus Thonerde und Eisenoxyd (die in der Folge der Kürze halber unter dem Namen Bauxitmischung angeführt wird) angestellt wurden, ergab sich, dass die Bildung des Natron-Aluminates mittelst Soda leicht und vollständig auszuführen ist, bei Anwendung der Bauxitmischung und einer Sodamenge, der Thonerde und dem Eisenoxydgehalt der Mischung entsprechend, ergab in der ausgelaugten Flüssigkeit neben dem Aluminat einen reichlichen Gehalt an Aetznatron — eine Folge davon, dass auch das Eisenoxyd des Bauxits in Mitleidenschaft gezogen wird, die Verbindung Fe_2O_3, NaO oder Fe_2O_3, 3NaO bildend, welche beim Auslaugen in Aetznatron und Eisenoxyd zerfällt. Dieses Verhalten des Eisenoxydes zu dem Natron, zuerst von Schaffgotsch[2]) beobachtet

1) Jahresbericht 1862 p. 308.
2) Gmelin, Handbuch der Chemie III p. 256.

und von A. Stromeyer[1]) in seiner Arbeit über das E. Kopp'sche Verfahren der Sodafabrikation mittelst Sulfat und Eisenoxyd erörtert, verdient eine neue und gründliche Untersuchung. Bei des Verfassers Versuchen mit Eisenoxydhydrat (Fe_2O_3, 3HO) und reinem kohlensauren Natron (aus Natronsalpeter und kohlensaurem Kali dargestellt) zeigte sich, dass das Eisenoxyd eine gleiche Gewichtsmenge Aetznatron zu bilden vermag, wenn auf 1 Aequiv. Eisenoxyd ($Fe_2O_3 = 80$) ein grosser Ueberschuss von kohlensaurem Natron zugegeben wird. Beim Calciniren einer Mischung von 1 Th. Fe_2O_3 und 2 Th. calcinirter Soda (genau 3 Aequiv. entsprechend, denn $80 : 159 = 1 : 2$) und Auslaugen fanden sich nur 0,32 Th. Aetznatron (anstatt 1,0 Th., wie es die Theorie erheischt hätte, wenn in der That 1 Aequiv. Eisenoxyd 3 Aequiv. Soda zersetzt hätte). Verdoppelte man dagegen die Sodamenge, so war es bei zwei Versuchen möglich

auf 80 Theile Eisenoxyd 65 Theile Natron
„ 80 „ „ 69 „ „

nachzuweisen. Die Formel Fe_2O_3, 3NaO hätte freilich auf 80 Th. Eisenoxyd 93 Th. Natron erfordert.

b) Verhalten des Bauxits zum Kochsalz. Seit der Zeit der Anwendung des Kochsalzes zur Sodafabrikation hat man sich unablässig bemüht, die intermediäre Sulfatbildung zu umgehen und aus Kochsalz direct Soda darzustellen. Von Chaptal und Bernard an, die 1793 gleich ihrem Vorgänger Scheele (1775) Bleioxyd zur Kochsalzzersetzung anwendeten, bis auf die der jüngsten Zeit angehörenden Versuche Kessler's hinab, der die Abscheidung des Natrons aus dem Kochsalze mit Hülfe von Kieselflusssäure auszuführen in Vorschlag brachte, ist wol keine Substanz, die entweder das Chlor aus dem Kochsalze unlöslich abzuscheiden, oder mit dem Natron desselben eine unlösliche Verbindung einzugehen oder endlich unter Zuziehung der Elemente des Wassers die Salzsäure aus dem Kochsalz zu treiben vermag, zur Zersetzung des Kochsalzes unversucht geblieben. So ist denn auch die Reihe an die Thonerde gekommen. Wie es scheint, war Tilghmann[2]) in London der erste, welcher 1847 die Thonerde zur Sodafabrikation im Grossen anzuwenden in Vorschlag brachte. Die Thonerde (nach dem damaligen Stande der technischen Chemie nur durch Glühen von schwefelsaurer Erde darstellbar!) ward in Stücken von 10—12 Kilogr. in einen glühenden Cylinder von feuerfestem Thon gebracht und mit Wasserdampf gemischte Kochsalzdämpfe hindurchgeleitet. Letztere wurde durch Einleiten von Wasserdampf in eine gusseiserne Retorte, worin Kochsalz in glühen-

1) Jahresbericht 1858 p. 115.
2) Dingl. Journ. CVI p. 196.

dem Flusse sich befand, erhalten. Auf der einen Seite bildete sich Salzsäure, welche in einen Condensator strömte, auf der andern Seite eine natron-aluminathaltige Masse, welche ausgelaugt, getrocknet und aufs neue benutzt wurde. Aus der Lauge wurde mittelst Kohlensäuregas Soda und Thonerde erhalten. Das neue Verfahren erregte seiner Zeit grosses Aufsehen und würde vielleicht damals schon in die Industrie eingeführt worden sein, wenn man eine billige Thonerde — entweder natürliche, wie sie uns die Natur in dem Bauxit darbietet, oder künstliche, wie sie heutzutage z. B. in der Kryolithindustrie als Nebenprodukt auftritt — gekannt hätte, wenn ferner nicht zur Zersetzung der Kochsalzdämpfe durch die Thonerde Weissglut erforderlich gewesen wäre, ein für die Praxis immerhin höchst misslicher Umstand. So blieb die Angelegenheit ad acta gelegt, bis sie in Folge des Bekanntwerdens des Bauxits auf's neue ventilirt wurde. Wie der Verf. in Erfahrung brachte, waren es die Techniker Lechatellier und Jacquemart, welche in der Aluminiumfabrik zu Nanterre bei Paris und später in der Fabrik zu Salyndres (unter der Direction von Usiglio) in den Jahren 1861 und 62 den Bauxit zur Fabrikation von Natronaluminat benutzten, indem sie das Thonerdemineral mit Kochsalz mischten und über das Gemenge in einem geschlossenen Gefässe oder besser noch in einem Flammenofen bei hoher Temperatur Wasserdampf leiteten. Welche Vorsichtsmaassregeln getroffen waren, um einer Verflüchtigung des Kochsalzes vorzubeugen, ferner auf welche Weise die Salzsäureverdichtung vor sich ging, endlich über die Ergebnisse ist nichts bekannt geworden. Thatsache ist nur, dass das von Morin in den Handel gebrachte Aluminat nicht mittelst Kochsalz dargestellt ist. Vorstehenden Versuchen reiht sich ein Patent an, welches im Jahre 1863 einem der gründlichsten Kenner der chemischen Industrie Englands, W. Gossage[1]), ertheilt wurde. Der von ihm beschriebene Ofen dürfte aber sehr bald seine Unanwendbarkeit im Grossen beweisen. Trotzdem soll Gossage, wahrscheinlich mit einer wesentlich modificirten Ofenconstruktion, im Grossen Soda aus Kochsalz mittelst Thonerde darstellen. Seine Methode hat das mit der von Tilghmann herrührenden gemein, dass mit Kochsalzdämpfen gemischte Wasserdämpfe auf die erhitzte Thonerde einwirken. Bestätigt es sich, dass man nach demselben Principe auch Chlorkalium in kohlensaures Kali überzuführen vermag, so dürfte damit eine beachtenswerthe Methode der Verwerthung des Chlorkaliums aus dem Carnallit, aus den Mutterlaugen von der Verarbeitung des Meerwassers nach dem Verfahren von Balard und Merle[2]) und aus dem Kelp gegeben sein.

---

1) Jahresbericht 1863 p. 225.
2) Jahresbericht 1865 p. 296.

Ohne Dazwischenkunft der Wasserelemente wirken Thonerde und auch Eisenoxyd auf Kochsalz und Chlorkalium nicht ein. Aus einem Gemenge von Thonerde mit Kochsalz liess sich in der Weissglühhitze das Chlornatrium austreiben und nur an wenigen Stellen war eine angehende Sinterung in Folge der Bildung von Aluminat wahrzunehmen. Einer unserer intelligentesten Fabrikanten im Fache der chemischen Industrie ist gegenwärtig damit beschäftigt, die Sodafabrikation aus Kochsalz mittelst der Thonerde aus Kryolith im Grossen zu betreiben; seine Erfahrungen werden sicher auch der Stassfurter Carnallit-Industrie zu Gute kommen. Das so erhaltene Thonerde-Natron wird, wenn es die Fabrik von constanter Zusammensetzung liefert, ausser als Mordant direct in der Glasfabrikation verwendet werden können. Ob es für die Ultramarinfabrikation sich eignet, will der Verf. dahingestellt sein lassen.

c) Verhalten des Bauxits zu salpetersaurem Natron. Natronsalpeter wird durch Thonerde und durch Bauxitmischung durch starkes und anhaltendes Glühen vollständig zersetzt. Es könnte demnach diese Reaktion unter Umständen zur Natron-Aluminatbildung und gleichzeitiger Fabrikation von Schwefelsäure Anwendung finden, wenn man die sich entwickelnden rothen Dämpfe in die Bleikammern leitet. Die Destillation der Salpetersäure aus Salpeter durch Glühen desselben mit Thonerde [1]) ist bekanntlich die ehemals übliche Methode der Scheidewasserbereitung. In der von F. Reich [2]) angegebenen, sehr zu empfehlenden Salpeterprobe kann die Kieselerde füglich durch Thonerde ersetzt werden. Das von Dunlop, Jumant u. A. vorgeschlagene und längst in die Praxis übergegangene Verfahren der Chlorgasdarstellung mittelst Kochsalz, Chilisalpeter und Schwefelsäure lässt sich vielleicht dahin abändern, dass man die Schwefelsäure durch Thonerde ersetzt. Man hätte in diesem Falle den Vortheil, dass das Natron der beiden Natronsalze als Soda auftritt, wenn man das Aluminat mittelst Kohlensäure zersetzt und die ausgeschiedene Thonerde auf's neue zur Chlorentwickelung benutzt. Im Kleinen angestellte Versuche gaben indessen unbefriedigende Resultate, da die Thonerde nur auf den Salpeter reagirte und das Kochsalz völlig ignorirte. Ein Gemenge von Carnallit mit Salpeter ist vielleicht geeigneter. Die Angelegenheit scheint aber wichtig genug, um zu neuen Versuchen aufzufordern.

d) Verhalten des Bauxits zu schwefelsaurem Natron. Ein Gemenge von Sulfat mit Thonerde kann einer anhaltenden Weissglühhitze ausgesetzt werden, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Bei Gegenwart von Wasserdämpfen dagegen geht eine Zersetzung des Sulfates vor sich

1) Jahresbericht 1865 p. 250.
2) Jahresbericht 1861 p. 224.

und es bleibt Natron-Aluminat zurück. Tilghmann breitet das Gemenge des Glaubersalzes mit der Thonerde auf der Sohle eines Flammenofens aus und treibt über die glühende Masse einen Strom von Dampf, während sie ununterbrochen umgerührt wird. Bei Versuchen, die in einer Muffel, also mit Ausschluss der Verbrennungsgase und namentlich der auf das Aluminat zersetzend einwirkenden Kohlensäure, angestellt wurden, ergab sich, dass wenn man auch auf 1 Aeq. Sulfat 3 Aeq. Thonerde anwendete, bei der Temperatur, die in der Muffel hervorgebracht werden konnte, doch höchstens 40 Proc. des Sulfates ihr Natron zur Aluminatbildung hergegeben hatten. Das Natron-Aluminat ist aber auf das Material des Bodens der Thonmuffel von zerstörendstem Einflusse. Die Bauxitmischung verhält sich der Thonerde um so ähnlicher, je mehr sie Thonerde enthält. Mit Eisenoxyd allein scheint die Zersetzung des Sulfates leichter vor sich zu gehen, nur ist die zur Einwirkung erforderliche Temperatur eine äusserst hohe und im Fabrikbetriebe kaum zu erreichende. Interessant bleibt immerhin das Factum, dass Eisenoxyd mit Sulfat in andauernder Weissglut unter Abgabe von schwefliger Säure und Sauerstoff Eisenoxyd-Natron zu bilden vermag, welches beim Behandeln mit heissem Wasser in Eisenoxyd und in Aetznatron zerfällt.

Schwefelsaures Kali mit Thonerde sowol, als auch mit Bauxitmischung erhitzt und mit Wasserdampf behandelt, geben ebenfalls Kali-Aluminat. Ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron möchte vielleicht zur Aluminatbildung vorzugsweise geeignet erscheinen in Fällen, in welchen die Natur des Alkalis irrelevant ist.

Mit grosser Leichtigkeit lässt sich das Natron des Glaubersalzes in Aluminat überführen, wenn man der Mischung des Sulfates mit der Thonerde, Kohle (Holzkohle, Steinkohle, Kokes, Theerasphalt) zusetzt und dann glüht, überhaupt nach denselben Grundsätzen verfährt, die bei der Herstellung des Glaubersalzglases und bei der von Buchner herrührenden Methode der Darstellung von Wasserglas mittelst Sulfat maassgebend sind. Die Fabrikation des Natron-Aluminats nach diesem Principe ist schon realisirt worden [1]). Mit der Bauxitmischung ist selbstverständlich kein günstiges Resultat zu erzielen, weil in diesem Falle die durch Auslaugen enthaltene Flüssigkeit die bekannte störende Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen neben dem Aluminat enthalten würde, deren Abscheidung mit denselben Uebelständen verknüpft ist, welche das E. Kopp'sche Verfahren der Sodafabrikation aus Sulfat, Eisen und Kohle unfähig machten, die Concurrenz mit Leblanc zu bestehen. Der Bauxit wird mithin nur in dem Zustande

1) Jahresbericht 1862 p. 307.



in welchem er in der Natur sich findet, zur Aluminatfabrikation aus Sulfat nach dem Schmelzverfahren Verwendung finden können, es müsste denn eine Varietät gefunden werden, die ihrer Reinheit nach den Namen Diaspor verdiente.

Ehe der Bauxit befähigt wird, das Gemenge von Kohle und Sulfat (oder Kohle und schwefelsaurem Kali) zu zersetzen, muss er zuerst von dem Eisenoxyd befreit oder mit anderen Worten, es muss aus ihm reines Thonerdehydrat ausgeschieden werden. Oekonomisch ist dieses selbstverständlich nur dann möglich, wenn die Thonerde als Neben- oder Zwischenprodukt auftritt. Im Uebrigen schliesst sich der Verf. dem Urtheile Balard's[1]) an, das dem neuen Sodafabrikationsverfahren mittelst Sulfat, Bauxit und Kohle ein günstiges Prognosticon stellt. Dass, wenn die finanzielle Seite der Frage befriedigende Zahlen aufzuweisen vermag, die wohlthätige Rückwirkung auf die technische Verwerthung der Kieserite und Carnallite, überhaupt auf die Industrie der Stassfurter Kalisalze nicht ausbleiben wird, liegt auf der Hand.

e) Verhalten des Bauxits zu Schwefelnatrium. Das Verfahren der Sodafabrikanten nach Leblanc hat bekanntlich zwei Gebrechen; das eine geringere besteht in der Nothwendigkeit der Anwendung von Kalksteinen oder Kreide, die nicht immer in der geeigneten Qualität billig zu beschaffen ist, und die ausserdem durch Vergrösserung des Volumen der zu bearbeitenden Masse im Flammenofen einen grösseren Aufwand an Arbeit verursacht. Der grössere Uebelstand des Leblanc'schen Verfahrens ist aber der, dass mindestens 90 Proc. des Schwefels der Schwefelsäure, die zur Sulfatbildung diente, in den Rückständen vom Auslaugen der Rohsoda verbleiben, welche ungeachtet unzähliger Patente, die in den letzten zwanzig Jahren auf die Verwerthung der Sodarückstände ertheilt wurden, nicht nur verloren gehen, sondern auch für die Fabrik und deren Umgebung eine Quelle grosser Unannehmlichkeiten sind. Es lag daher nahe, auf Mittel und Wege zu sinnen, den so kostspieligen Kalk, der den Schwefel unbenützbar macht, für die Sodafabrikation überflüssig zu machen. An Vorschlägen und zum Theil an beachtenswerthen hat es nicht gefehlt. Man suchte den Schwefel zu entfernen durch Kupferoxydul, durch Spatheisenstein, durch Bleioxyd, durch Baryt, durch kohlensaure Magnesia, aber alle derartigen Versuche, die wol im Laboratorium zu befriedigenden Ergebnissen führten, scheiterten bei ihrer Ausführung im Grossen am Kostenpunkte, es ergab sich für die Sodafabrikation das Factum, dass aus dem durch Reduktion von Sulfat entstandenen Schwefelnatrium

---

1) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 69 (oder in der Bearbeitung von P. Kopp im Monit. scientif. 1864 p. 396); siehe ferner Jahresbericht 1864 p. 173.



der Schwefel in unlöslicher Form vortheilhaft durch keine andere Substanz, als eben durch kohlensauren Kalk entfernt werden könne.

Ganz anders gestaltet sich aber die Sachlage, wenn man aus dem Schwefelnatrium den Schwefel nicht als unlösliche Schwefelverbindung, sondern in Gestalt von Schwefelwasserstoffgas entfernt, wobei jedoch stets die Thatsache im Auge zu behalten ist, dass das Natrium des Schwefelnatriums schliesslich als mindestens ebenso wohlfeiles kohlensaures Natron auftreten muss, als nach Leblanc's Verfahren. Die älteste aller Bereitungsweisen der Soda nach Duhamel's Vorschlage aus Schwefelnatrium und Essigsäure und Glühen des Natronacetates (aus dem Jahre 1738) erwähnt der Verf. nur beiläufig, da bekanntlich die Essigsäure für die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Schwefelnatrium nur in ganz speciellen Fällen möglich ist. Anders verhält es sich indessen mit der Kohlensäure, die über angefeuchtetes und fein zertheiltes Schwefelnatrium geleitet, unter Schwefelwasserstoffentwickelung kohlensaures Natron bildet. Diese Methode der Darstellung von Soda ist zuerst von Dumas im Jahre 1830 beschrieben worden [1]). Acht Jahre später wies Gossage nach, dass 1 Aeq. feuchter Kohlensäure 1 Aeq. Schwefelnatrium vollständig zersetze, und nach mehr als zwanzig Jahren, während welcher Gossage sich ununterbrochen mit der Theorie und Praxis der Sodafabrikation beschäftigte, kommt derselbe wieder darauf zurück und empfiehlt die Beseitigung des Kalkes [2]). Dass Beringer [3]), Newton [4]) und Hunt [5]) sich dasselbe Verfahren der Sodabereitung patentiren liessen, sei nur der Vollständigkeit wegen berührt. Böhringer und G. Klemm's Patent aus dem Jahre 1853 [6]) läuft auf das nämliche Princip hinaus, nur wird das Schwefelnatrium durch Glühen mit Natronbicarbonat in Soda übergeführt. Der Grund, warum die Methode der Sodadarstellung aus Schwefelnatrium und feuchter Kohlensäure sich nirgends einbürgerte, lag wol zum grossen Theil in der Furcht vor dem Schwefelwasserstoffgas. Die Vorschläge der Ueberführung des Schwefelwasserstoffes durch partielle Verbrennung und Ueberführung in Schwefel erheischt kostspielige Vorrichtungen [7]), so dass nur in

---

1) Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, Nürnberg 1832 Bd. II p. 490.

2) W. Gossage, History of the Soda Manufacture, Liverpool 1863 p. 22.

3) Beringer (1847), Dingl. Journ. CIV p. 286.

4) Newton (1853), Dingl. Journ. CXXX p. 210.

5) Jahresbericht 1861 p. 165.

6) Böhringer und G. Klemm, Dingl. Journ. CXXXI p. 38.

7) E. Kopp's höchst beachtenswerthe Vorschläge (Jahresbericht 1865 p. 241) lassen die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs in einem günstigeren Lichte erscheinen.

wenigen Fällen der Sodafabrikant für dieses Verfahren sich entscheiden mochte. Seitdem aber durch Laming und Hills das Eisenoxyd als schwefelwasserstoffzersetzendes Mittel in die chemische Industrie eingeführt wurde, seitdem in London grosse Schwefelsäurefabriken lediglich nur Schwefel verwenden, welcher vorher Schwefelwasserstoff war, hat dieses Gas aufgehört, eine Quelle von Inconvenienzen für die Fabrik und deren Adjacenten zu sein.

Wenn nun, wie aus dem Vorstehenden folgt, das Kohlensäureverfahren der Sodafabrikation mittelst Schwefelnatrium nicht verdient, der Vergessenheit anheim zu fallen, so dürfte dies um so weniger der Fall sein, wenn das Verfahren dadurch modificirt würde, dass man zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs aus der Schwefelnatriumlösung nicht die schwache Kohlensäure, sondern die weit kräftiger wirkende Thonerde anwendete.

Der Verf. schlägt nun in dieser Hinsicht ein neues Verfahren der Sodafabrikation vor, welches in folgende Operationen zerfällt: α) Reduktion des Sulfates durch Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffe, von welchen Theerasphalt, die flüchtigen als Lampenöl nicht verwendbaren Antheile des Petroleums und Solaröles benutzt werden können; β) Auslaugen des Schwefelnatriums oder Schwefelkaliums und Kochen der Lösung mit überschüssiger Thonerde (aus Bauxit oder aus Kryolith); γ) Absorbirenlassen des Schwefelwasserstoffs durch Eisenoxyd (entweder in der Laming'schen Mischung oder als Eisenchlorid); δ) Zersetzen des Aluminates durch Kohlensäuregas in Soda oder Potasche und Thonerde, wenn das Aluminat nicht als solches in den Handel gebracht werden soll. Das zu vorstehendem Verfahren erforderliche Eisenoxyd wird von dem Bauxit geliefert, welcher, wenn die Laming'sche Mischung angewendet werden soll, für sich benutzt werden kann. Bedient man sich dagegen des Eisenchlorids, so wird das durch Reduktion entstandene Eisenchlorür nach der Entfernung des Schwefels an der Luft wieder in Eisenchlorid übergeführt.

f) *Anderweitige Verwendung des Bauxit's.* Wurde im Vorstehenden gezeigt, dass der Bauxit zur Fabrikation des Soda und des kohlensauren Kalis und des Natronaluminats (mithin auch zur Darstellung von Alaun, essigsaurer Thonerde, Chloraluminium für die Aluminiumfabrikation, sowie als Gerberbeize für die Herstellung von weissgarem Leder) ein besonders geeignetes Material sei, so ist damit doch seine Anwendungsfähigkeit nicht erschöpft und es lassen sich zahlreiche Fälle anführen, wo der Bauxit vielleicht mit Vortheil Benutzung finden könnte, so z. B. a) beim *Aufschliessen* des mit Kohle gemengten *Schwerspathes*, wobei schweflige Säure entweicht und in Wasser lösliches Baryt-Aluminat sich bildet, welches durch theilweises Neutralisiren mit Salzsäure in Chlorbarium und in Thonerdehydrat übergeführt

werden kann [1]). b) bei der *Verarbeitung der Zinkblende* auf Zink. Bisher ist es bekanntlich nicht gelungen aus der Zinkblende metallurgisch alles Zink zu gewinnen. Der Grund davon ist in der unüberwindlichen Schwierigkeit zu suchen, die Blende so zu rösten, dass nur Zinkoxyd sich bildet, nicht aber auch schwefelsaures Salz in dem Röstgut bleibt, das bei der Reduktion in Schwefelzink übergeführt wird. Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher schwefelsaures Zinkoxyd durch Glühen mit Thonerdehydrat zersetzt wird, bei dem Umstand ferner, dass die Thonerde mit dem zurückbleibenden Zinkoxyd eine lockere Masse bildet, welche der atmosphärischen Luft hinlänglichen Zutritt gestattet um die letzten Antheile von Zinkblende zu oxydiren, möchte ein Zusatz von Bauxit zu der zu röstenden Zinkblende sehr am Platze sein [2]); c) beim *Entkalken und Entsalzen des Zuckersaftes*, wobei auf die Versuche Anthon's [3]) und die Beobachtung v. Liebig's [4]) zu verweisen ist, nach welchen Thonerdehydrat kieselsaures Kali und Kalk den Lösungen in grösster Menge entzieht. Das Entkalken des Niederschlags kann mit einer Lösung von Chloraluminium geschehen; d) beim *Entkalken von Wasser* (für Dampfkessel, Zuckerfabriken, Brauereien), welches Kalkbicarbonat enthält; e) zum *Entkalken von Glycerin*; f) zur Herstellung einer in der Färberei anwendbaren *Aethylamin-Aluminat-Beize* [5]) u. s. w.

H. Deville [6]) giebt Notizen über die Bauxitindustrie, aus welchen hervorgeht, dass die Fabrik von Bell in Newcastle nicht nur Aluminium aus Bauxit-Thonerde darstellt, sondern dass sie auch per Monat mehr als 60 Tonnen schwefelsaure Thonerde in den Handel liefert, die mit Hülfe von Bauxit erhalten wurde. Auch die Aluminate von Natron, Kalk und Baryt werden in grossen Mengen dargestellt, doch ist noch keine geeignete technische Verwendung dafür gefunden. Beachtenswerther scheint die schwefligsaure Thonerde zu sein, welche man seit einigen Jahren bei der Scheidung des Rübensaftes anwendet.

H. Wedding [7]) giebt folgendes Verfahren der Untersuchung

---

1) Vergl. Gaudin's Versuche, Jahresbericht 1862 p. 290.
2) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 198.
3) Jahresbericht 1861 p. 379 u. 380.
4) Handwörterbuch der Chemie 1859 Bd. II 2. Abth. p. 233.
5) Jahresbericht 1862 p. 602.
6) H. Deville, Compt. rend. LX p. 1330; Monit. scientif. 1865 p. 653; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 64; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 448; Dingl. Journ. CLXXVII p. 250; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1372.
7) H. Wedding, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1864 p. 193; Dingl. Journ. CLXXV p. 294; Chem. Centralbl. 1865 p. 719.

eines Minerals auf freie Thonerde für die Benutzung zur Darstellung von Aluminium, Alaun und Aluminaten etc. an. Den Boden eines Porcellantiegels von ca. $^{4}/_{5}$ Zoll oberem Durchmesser und 1 Zoll Höhe bedeckt man mit einer schwachen Schicht Soda, schüttet darauf $^{1}/_{2}$ Grm. der zu untersuchenden Substanz, welche fein gepulvert und mit 2 Grm. calcinirter Soda innig gemengt ist, stampft die Masse mit dem Mörserpistill, und giebt nun noch eine Decke von 2 Grm. reiner Soda, die gleichfalls eingedrückt wird. Man bedeckt nun den Tiegel und erhitzt ihn über einem guten, einfachen Gasbrenner. Fünf Minuten lang steigert man allmälig die Hitze, dann wendet man 20 Minuten lang einen so hohen Temperaturgrad an, dass die Natronaluminatbildung vor sich geht, ohne dass ein Schmelzen eintritt. Den richtigen Hitzegrad kann man leicht bestimmen, indem man die Flamme so regulirt, dass in einem gleichen Gefässe kohlensaures Kali-Natron in Fluss kommt. Der Inhalt des Tiegels wird nun in ein Becherglas entleert. Man kann gewöhnlich den grössten Theil der Sodadecke vorher entfernen, ohne von dem Mineral etwas zu verlieren. Man digerirt die Masse in dem Becherglas mit destillirtem Wasser und filtrirt. Das Filtrat lässt man in ein kleines Becherglas von bestimmtem Querschnitt laufen, säuert es schwach mit Schwefelsäure an und fällt die Thonerde mit Ammoniak. Hatte man nun vorher $^{1}/_{2}$ Grm. Bauxit oder irgend ein Präparat, dessen Thonerdegehalt bekannt ist, auf gleiche Weise so behandelt und die Thonerde in einem Becherglase von gleichem Querschnitte niedergeschlagen, so kann man die Volumina mit einander vergleichen und hiernach wenigstens so annährend den Gehalt an freier Thonerde in dem zu untersuchenden Minerale erkennen, dass man weiss, ob sich eine Wägung der Thonerde lohnt oder nicht.

Dullo[1]) beschreibt eine Methode der Darstellung einer für die Farbenfabrikation geeigneten Thonerde. Die aus Alaun durch Ammoniak abgeschiedene Thonerde ist gelatinös und zieht sich beim Trocknen stark zusammen und wird rissig. Die aus Natronaluminat mittelst Kohlensäure bei 50° C. gefällte Thonerde hat zwar diese Eigenschaft nicht, sie fällt als dichtes Pulver, welches immer dichter wird, je höher die Temperatur steigt, welches aber für Zwecke der Färberei oder des Tapetendrucks zu dicht ist, selbst wenn es bei einer Temperatur von 40° gefällt wird. Wird die Temperatur noch mehr erniedrigt, so fällt die Thonerde gelatinös, wie aus Alaun vermittelst Ammoniak. Ebenso gelatinös fällt sie, wenn man Alaun mit

1) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 2; Dingl. Journ. CLXXVI p. 322; Polyt. Centralbl. 1865 p. 412; Polyt. Notizbl. 1865 p. 139; Chem. Centralbl. 1865 p. 828.

metallischem Zink kocht, und es hält hierbei sehr schwer, die basisch schwefelsaure Thonerde von der Schwefelsäure völlig zu trennen. Man erhält aber die Thonerde als höchst weiches, zartes Pulver, das durchaus nicht gelatinös ist, sich gut aus der Flüssigkeit absetzt und von höchster Feinheit ist, wenn man folgendermaassen verfährt. Man löst 1 Kilogrm. Alaun in 5 Liter Wasser, zugleich auch 5 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd, und thut etwa $1/_2$ Pfd. Zinkblechschnitzel in die Flüssigkeit, die man 2 bis 3 Tage mässig warm ruhig stehen lässt, unter zeitweiliger Erneuerung des Wassers. Das Kupfer wird zuerst gefällt und lagert sich dann sehr dicht auf das Zink, wodurch beide Metalle ein ziemlich starkes Volta'sches Element bilden. Es entwickelt sich Wasserstoff, schwefelsaures Zinkoxyd löst sich und nach und nach scheidet sich die reine Thonerde als höchst zartes Pulver aus. Man lässt die Einwirkung so lange dauern, bis durch Ammoniak im Ueberschuss keine dauernde Fällung mehr erzeugt wird, d. h. bis keine Thonerde mehr gelöst ist. Lässt man weiter einwirken, so fällt später das Eisenoxyd und färbt die Thonerde gelblich, und selbst die geringste Spur davon macht sich deutlich bemerkbar. Obgleich der Verf. aus verschiedenen Bezugsquellen „eisenfreien Alaun" bezogen hat, so hat er doch keinen gefunden der wirklich frei von Eisen war. Wenn man nicht sorgfältig verfuhr und es war zur Ausscheidung von Eisenoxyd gekommen, so kann man dasselbe zwar durch Kochen mit sehr geringen Mengen von Salzsäure, in der sich zuerst das Eisenoxyd und dann erst die Thonerde löst, entfernen, aber diese Operation kann man leicht durch etwas Aufmerksamkeit vermeiden. Die so gefällte Thonerde lässt sich leicht auswaschen, weil sie kein Alkali enthält, welches so hartnäckig der Thonerde anhängt, was namentlich bei der aus Thonerde-Natron gefällten zu bemerken ist, und sie hat den grossen Vortheil, dass sie sich beim Trocknen nicht sehr zusammenzieht und reisst, sondern sie bleibt als feines Pulver das sich in allen Lösungsmitteln der Thonerde mit grösster Leichtigkeit löst. Basisch schwefelsaure Thonerde ist nie darin enthalten. Durch leichtes Umrühren mit dem Glasstabe kann man die Thonerde mit der Flüssigkeit so abgiessen, dass nichts von dem Zink, dem Kupfer und dem im Zink enthalten gewesenen Blei in die Thonerde übergeht, da die Metalle sehr fest aneinander und am Boden des Gefässes haften. Treibt man die Einwirkung bis über die Ausscheidung des Eisenoxyds weit hinaus, so bildet sich später basisch schwefelsaures Zinkoxyd, das sich der Thonerde beimischt, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass, wenn sich eine hinreichende Menge von Zinkoxyd niedergeschlagen hat, aus diesem Gemisch von Thonerde und Zinkoxyd durch erhöhte Temperatur und gleichzeitige Einwirkung eines reducirenden Körpers grüne Farben entstehen. Abgesehen hiervon, ist dieser Weg zur Darstellung reiner

Thonerde für chemische Laboratorien sehr zu empfehlen, da auf keine andere Weise ein so schönes Präparat im höchsten Zustande der Reinheit und Feinheit erhalten werden kann.

Zur Bestimmung des Kalialauns, welcher in einem Gemenge von Kali- und Ammoniakalaun enthalten ist, schlägt F. Stolba[1]) die Anwendung von Kieselfluor-Wasserstoffsäure behufs der Ausfällung des Kalis vor. Das Vorkommen von Eisenoxyd oder Natron beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode für technische Zwecke deswegen nicht, weil erfahrungsmässig der Gehalt dieser beiden Basen in dem Alaun immer sehr unbedeutend ist. Da zu der vollständigen Ausfällung des Kieselfluorkaliums Zusatz von Weingeist nöthig ist, so könnte leicht bei zu starkem Alkoholgehalte schwefelsaure Thonerde sich daneben ausscheiden, welche die Flüssigkeit gelatinös, klebrig und unfiltrirbar macht. Der Verf. verdünnt daher nur mit 70 — 74 procentigem Weingeist und setzt davon der Flüssigkeit 1 Vol. zu, so dass nachher der Alkoholgehalt etwa 35 — 37 Proc. beträgt. Auch zum Auswaschen des Niederschlages wird solcher Alkohol benutzt. Das Verfahren ist folgendes: 10 Grm. wässrige Kieselsäure werden mit 4—5 Proc. Kieselflusssäure durch gelindes Erwärmen gelöst (sollte der Alaun erdige Theile enthalten, so muss er vorher in Wasser gelöst und die Lösung filtrirt werden); dann verdünnt man mit dem gleichen Vol. Weingeist, wie oben angegeben und stellt das Gefäss in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schaale zur Abkühlung. Man lässt absetzen, sammelt den Bodensatz auf einem Filter und wäscht so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Dann löst man denselben in 100—200 Kubikcentim. siedenden Wassers und setzt etwas Lakmustinctur zu. Man titrirt mit Normal-Kalilauge, bis die Reaktion alkalisch geworden ist. Um die Menge des Kalis zu berechnen, multiplicirt man die Anzahl der verbrauchten Kubikcentim. Normalkalilauge mit 0,02356; um den Kalialaun zu berechnen mit 0,23719. Die gegebenen analytischen Belege bestätigen die Brauchbarkeit der Methode für technische Zwecke.

Nach O. Hausner[2]) beläuft sich die Alaunproduktion in Europa auf 200,000 Ctr. (im Werthe von 2,310,000 Frcs.), davon kommen auf

Preussen	60,000 Ctr.
Oesterreich	40,000 „
Spanien	28,000 „
Belgien	16,000 „

1) F. Stolba, Dingl. Journ. CLXXVI p. 38; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 218; Polyt. Centralbl. 1865 p. 877; Chem. Centralbl. 1865 p. 653.

2) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa 1865 Bd. II p. 236.

Russland	15,000	Ctr.
Grossbritannien	12,000	"
Italien	10,000	"
Frankreich	8000	"
Sachsen	6000	"
Uebriges Deutschland	5000	"

Mörtel und Cement.

A. Winkler[1]) erkennt die Theorie der Erhärtung der Portland-Cemente, wie sie von G. Feichtinger[2]) aufgestellt wurde und nach welcher seine (d. h. Winkler's) Anschauung[3]) eine irrige sei, nicht für stichhaltig an. Des Verfassers Ansicht besteht darin, dass die Portland-Cemente basische Silicate sind, welche während des Erhärtens Kalk an das Wasser abgeben. Der Erhärtungsprocess ist ein doppelter: ein physikalischer, sofern er das Verkitten der getrennten Pulvertheilchen zu einer zusammenhängenden Masse begreift; ein chemischer, sofern er die chemische Reaktion begreift, durch welche die Moleküle, welche die Pulvertheilchen bilden, vorübergehend beweglich werden, wodurch allein die Möglichkeit der Verkittung der getrennten Pulvertheilchen gegeben ist.

Feichtinger stützt seine Versuche auf Einwirkung von Kohlensäure auf in Wasser suspendirten Portland-Cement und auf die Einwirkung einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak auf Portland-Cement. In beiden Fällen erhärtet der so behandelte Portland-Cement nur auf Zusatz von Kalkhydrat. Aus diesen Versuchen schliesst Feichtinger auf die Anwesenheit freier Kieselsäure im frischen Portland-Cement, während es nach dem Verf. auf der Hand liegt, dass die freie Kieselsäure in dem so erhaltenen Gemenge erst durch Zerlegung der Silicate des frischen Cements durch die Kohlensäure, resp. das kohlensaure Ammoniak entstanden ist. Denn in Wasser suspendirter Cement erleidet durch Kohlensäure eine ungleiche chemische Veränderung, da er als fester Körper angegriffen wird. Die mechanisch feinsten Theilchen werden schon völlig zerlegt sein, wenn die gröberen erst an der Oberfläche angegriffen sind. Denn dass Kohlensäure die Kalksilicate völlig zerlegt, ist längst bekannt. Das Resultat der Feichtinger'schen Versuche ist also ein Gemenge, welches besteht aus: 1) kohlensaurem Kalk und neutralen Silicaten, 2) unverändertem Cement im Innern der gröberen Stückchen, 3) sau-

---

1) A. Winkler, Dingl. Journ. CLXXV p. 208; Chem. Centralbl. 1865 p. 298.

2) Jahresbericht 1858 p. 214; 1864 p. 266.

3) Jahresbericht 1856 p. 129; 1858 p. 211.

ren Silicaten und freier Kieselerde und Thonerde. Letztere sind, so weit sie sich nicht zu unlöslicher kieselsaurer Thonerde verbinden, durch Natronlauge ausziehbar. Dass die noch unveränderten Cementstückchen nicht mehr erhärten, verhindert der zwischenliegende Schlamm und ihre grobe mechanische Beschaffenheit, sowie die ihre Oberfläche bildenden neutralen Silicate. Dass aber dieses Gemenge auf Zusatz von Kalkhydrat erhärtet, bewirken die durch die Kohlensäure erst ausgeschiedenen, unter 3) genannten Körper.

Nach dem Verf. sind daher diese Versuche nicht als eine Widerlegung seiner Ansicht vom Erhärtungsprocesse des Portland-Cements zu betrachten, sondern sie stimmen vielmehr ganz gut damit überein und wenn Feichtinger aus ihnen den Schluss zieht, dass frischer Cement freie Kieselsäure enthält, so erklärt der Verf. diesen Schluss für nicht gültig. Folgendes sind die Versuche, auf welche der Verf. seine Ansicht gegründet hat: 1) Portland-Cement mit viel Wasser wiederholt digerirt, giebt noch nach Monaten Kalk an das Wasser ab. Der Verf. nimmt an, dass dieses Verfahren auf erst schneller, dann langsamer fortschreitender Zerlegung der basischen Silicate durch das Wasser beruht. Ein Umhülltsein des freien Kalkes von gesintertem Thon, wie Feichtinger annimmt, und daraus resultirendes Verzögern der Lösung des Kalkes ist deswegen nicht anzunehmen, weil ein Nebeneinanderexistiren von schmelzendem Thone und freiem Kalke ohne gegenseitige Verbindung der Erfahrung widerspricht. Der Verf. nimmt demgemäss an, dass sich erst leicht schmelzbare neutrale Silicate bilden, welche beim Schmelzen durch Aufnahme von mehr Kalk in sehr schwer schmelzbare basische Verbindungen übergehen. Die basischen Silicate dürfen nicht geschmolzen werden. Ebenso erklärt der Verf. die Annahme Feichtinger's für unstatthaft, dass ein für sich nicht schmelzbarer Thon besonders geeignet zur Darstellung von Portland-Cement sei; denn in der Cement-Mischung wird jeder Thon leicht schmelzbar; da er auf's Innigste mit Kalk gemengt wird, und Kalk ja das gewöhnlichste Flussmittel für Thon ist. 2) Hydraulischer Kalk von Strehlen bei Dresden, in kochendem Wasser vollständig gelöscht und bei stärkster Weissgluth wieder gebrannt, giebt eine, im Aussehen und Verhalten zu Wasser einem kalkreichen Portland-Cemente gleiche Masse. Während des Löschens in kochendem Wasser müsste sich alle freie Kieselsäure mit Kalk verbunden haben, und da diese Verbindung in einer Mischung, welche insgesammt 5 Aeq. Kalk auf nur 1 Aeq. Kieselsäure mit Kalk verbunden und etwa $^1/_4$ Aeq. Thonerde und Eisenoxyd enthält, durch das Brennen jedenfalls nicht zerlegt wird, so hätte das Produkt nicht im Wasser erhärten können, wenn das Erhärten auf einer Verbindung von Kalk mit Kieselerde beruhte. 3) Frischer, wie erhärteter Portland-Cement löst sich in alkoholischer

Salzsäure vollständig. Auch die Kieselsäure wird gelöst und bleibt gelöst. Das Gleiche findet statt bei allen auf trockenem Wege dargestellten, in verdünnten Säuren löslichen Silicaten. Kieselsaurer Kalk, aus Wasserglas- und Kalklösung dargestellt, giebt mit alkoholischer Salzsäure ungelöste Kieselsäure als schleimigen Rückstand. Das Gleiche findet statt bei allen auf nassem Wege dargestellten Silicaten. Dieser qualitative Unterschied zwischen erhärtetem Portland-Cement und einem auf nassem Wege entstandenen Kalksilicate spricht, sagt der Verf., gegen die Gültigkeit der Theorie von Fuchs für den Erhärtungsprocess des Portland-Cements.

G. Feichtinger[1]) lässt es bei seiner früheren Erwiderung nicht bewenden und giebt zu Winkler's Bemerkungen folgende Duplik, wobei er sich zunächst gegen eine durchaus unrichtige Auffassung seiner Ansichten von Seiten Winkler's verwahrt. Winkler lege in seiner Replik das Hauptgewicht darauf, als habe der Verf. behauptet, frischer Portland-Cement enthalte *nur* freie Kieselsäure, und die Erhärtung desselben beruhe hauptsächlich auf der chemischen Verbindung von Kieselsäure und Kalk, während sich der Verf. in der That dahin ausgesprochen, dass frischer Portland-Cement Silicate, aber auch freien Kalk enthalte, und dass die Erhärtung des Cementes eine Folge der unter Mitwirkung des Wassers sich bildenden Verbindung von Kalk mit den Silicaten sei. Enthielten auch die Portland-Cemente freie Kieselsäure, so sei deren Menge doch jedenfalls gering. Winkler glaubt, frischer Portland-Cement enthalte keinen freien Kalk, sondern nur basische Silicate, die während des Erhärtens erst Kalk an das Wasser abgeben, wodurch die Erhärtung eintrete, während des Verfassers Ansicht, wie bemerkt, dahin geht, dass in dem frischen Portland-Cement auch freier Kalk sei, und dass erst beim Erhärten unter Wasser basische Hydrosilicate sich bilden. Er stützt sich dabei auf zwei Versuche, nämlich auf das Verhalten von Portland-Cement gegen Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak. Winkler sagt nun, dass des Verfassers Resultate völlig mit der von Winkler ausgesprochenen Ansicht harmonirten, von dem bekannten Factum ausgehend, dass Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak die Kalksilicate zerlegen. Winkler glaubt, bei des Verfassers Versuchen hätten sich erst durch die Einwirkung von Kohlensäure, resp. kohlensaurem Ammoniak freie Kieselerde und saure Silicate aus den im frischen Portland-Cemente enthaltenen basischen Silicaten gebildet, und diese seien die Ursache, warum frischer Portland-Cement, mit Kohlensäure oder kohlensaurem Ammoniak behandelt, für sich nicht, wol aber unter Zu-

1) G. Feichtinger, Dingl. Journ. CLXXVI p. 378; Chem. Centralbl. 1865 p. 631.

gabe von Kalkhydrat im Wasser erhärtet. Dass die Kohlensäure und das kohlensaure Ammoniak die Kalksilicate zerlegen, ist allerdings bekannt; aber die Einwirkung der genannten Körper auf Kalksilicate ist niemals eine so energische und in einer so kurzen Zeit so weitgehende, wie sie vom Verf. bei Portland-Cement beobachtet wurde. Verf. hat kieselsauren Kalk, bereitet durch Vermischen einer Chlorcalcium- und Wasserglaslösung, gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht, ferner Hohofenschlacken mit 32,4 Proc. Kalk, beide im gepulverten Zustande, auf gleiche Weise und eine gleich lange Zeit, wie frischen Portland-Cement, der Einwirkung von Kohlensäure und kohlensaurem Ammoniak ausgesetzt; beim kieselsauren Kalk hatten sich bei Einwirkung von Kohlensäure 4,65 Proc. und bei Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak 7,72 Proc. kohlensaurer Kalk, bei den Hohofenschlacken bei Einwirkung der Kohlensäure 3,95 Proc. und bei Einwirkung einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak 4,57 Proc. kohlensaurer Kalk gebildet, während bei frischem Portland-Cement die Menge von kohlensaurem Kalk nach Einwirkung von Kohlensäure 25,4 Proc. und nach Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak 31,7 Proc. betrug. Diese Versuche sprechen nicht für Winkler's Ansicht, dass die Portland-Cemente basische Silicate sind, und dass sich erst durch Einwirkung von Kohlensäure oder kohlensaurem Ammoniak saure Silicate oder freie Kieselerde gebildet hätten; diese Versuche beweisen, dass der frische Portland-Cement freien Kalk enthält, und dass nicht aller Kalk an die Kieselerde gebunden ist. Die Portland-Cemente enthalten allerdings schon kalkhaltige Silicate; diese Silicate, das eigentliche Cement der Portland-Cemente, welche Verf. nach einem früher angegebenen Verfahren aus den Portland-Cementen abgeschieden hat, sind aber noch nicht ganz mit Kalk gesättigt, sondern sie sind im Stande, unter Mitwirkung des Wassers noch Kalk aufzunehmen.

Winkler führt ferner oben drei Versuche an, welche er namentlich als genügende Beweise für seine Ansicht betrachtet; der Verf. spricht sich gegen dieselben in folgender Weise aus:

Ad 1. „Portland-Cement mit viel Wasser wiederholt digerirt, giebt noch nach Monaten Kalk an das Wasser ab;" dies rührt nach Winkler von einer zuerst schnelleren, dann langsamer fortschreitenden Zerlegung der basischen Silicate durch Wasser her, während dieses darin seinen Grund hat, dass im Portland-Cemente der freie Kalk überall von gesintertem Thone umhüllt ist, wodurch die Einwirkung des Wassers auf Kalk, und die daraus erfolgende Lösung desselben verlangsamt wird. Ein Umhülltsein des freien Kalkes von gesintertem Thone im Portland-Cement, welches übrigens zuerst von Pettenkofer angenommen worden ist, will Winkler deswegen

nicht gelten lassen, weil ein Nebeneinanderfixiren von schmelzendem Thone und freiem Kalke ohne gegenseitige Verbindung der Erfahrung widerspreche; er nimmt daher an, dass sich im Feuer erst leicht schmelzbare neutrale Silicate bilden, welche beim Schmelzen durch Aufnahme von mehr Kalk in sehr schwer schmelzbare basische Verbindungen übergehen; die basischen Silicate dürfen nicht geschmolzen werden. Verf. hat schon in seinem ersten Aufsatze ausgesprochen, dass die Portland-Cemente nur soweit erhitzt werden dürfen, dass der in ihnen enthaltene Thon wol zum Sintern, nicht aber soweit in Fluss kommt, dass dabei aller Kalk in Verbindung mit dem Thon treten kann; wie am Schlusse noch näher auszuführen ist, tritt allerdings ein Theil des Kalkes im Feuer in die Verbindung mit Thon ein, wodurch das Aufschliessen des letzteren bezweckt wird, so dass im Feuer allerdings schon ein kalkhaltiges Silicat sich bildet, der grössere Theil des Kalkes muss aber im Portland-Cemente frei, ausserhalb der Verbindung mit Thon bleiben; dieser freie Kalk ist dann im gebrannten Portland-Cemente überall von dem gesinterten kalkhaltigen Silicate umgeben. Eine vollständige Verbindung des Kalkes mit Thon beim Brennen eines Portland-Cementes, wie Winkler annimmt, ist aber nur möglich, wenn eine vollständige Schmelzung, d. h. eine Verglasung eintritt; ohne vollständige Schmelzung der ganzen Masse ist es unmöglich, dass aller Kalk in Verbindung mit Thon treten kann, wo sich dabei dann nur basische Silicate bilden. Jeder Portland-Cement-Fabrikant weiss aber, dass er einen Portland-Cement niemals bis zur vollständigen Verglasung erhitzen darf, weil er in einem solchen Zustande nie mehr zu einem hydraulischen Mörtel tauglich wäre. Alle bisherigen Erfahrungen über die Bildung von kieselsauren Salzen im Feuer sprechen gegen Winkler's Annahme, wornach sich beim Portland-Cemente im Feuer basische Silicate bilden sollten, ohne dass dieselben geschmolzen werden dürften.

Ad 2. „Hydraulischer Kalk von Strehlen bei Dresden, in kochendem Wasser vollständig gelöscht und bei stärkster Weissglut wieder gebrannt, giebt eine im Aussehen und Verhalten zu Wasser einem kalkreichen Portland-Cemente gleiche Masse.“ Winkler schliesst nun daraus: Während des Löschens in kochendem Wasser hätte sich alle freie Kieselsäure mit Kalk verbinden müssen, und da diese Verbindung durch das Brennen jedenfalls nicht zerlegt wird, so hätte das Produkt nicht im Wasser erhärten können, wenn das Erhärten auf einer Verbindung von Kalk mit Kieselerde beruhte. Winkler glaubt also annehmen zu sollen, dass durch das Löschen eines hydraulischen Kalkes in kochendem Wasser, d. h. durch Behandlung eines hydraulischen Kalkes mit kochendem Wasser während einiger Stunden, alle freie Kieselerde sich mit Kalk hätte verbinden müssen; dieses ist aber un-

möglich, denn eine Verbindung von Kalk mit Kieselsäure, kann im Wasser nur dann eintreten, wenn der Kalk zuerst in Lösung übergegangen ist, aus welcher Lösung dann die Kieselerde den Kalk wegnimmt, und sich damit verbindet. Das Wasser löst dann wieder neuen Kalk auf, welcher wieder von der Kieselerde weggenommen wird und so geht dieses so lange fort, als die Kieselerde Kalk aufnehmen kann. Ganz dasselbe ist auch der Fall bei Erhärtung eines Portland-Cementes, wo die in demselben enthaltenen Silicate auch nur dann Kalk aufnehmen können, wenn der Kalk zuerst in Lösung übergegangen ist. Bekanntlich löst sich aber der Kalk in heissem Wasser in viel geringerer Menge auf, als in kaltem; es kann daher offenbar auch in heissem Wasser die Bindung von Kalk von Seite der in einem hydraulischen Mörtel enthaltenen Silicate oder Kieselerde in einer gleichen Zeit nur eine viel langsamere sein, als im kalten Wasser. Und selbst in kaltem Wasser ist eine vollkommene Bindung des Kalkes in einigen Stunden nicht möglich; hierzu gehören Monate, wie uns die Erfahrung lehrt. Die Anwendung von kochendem Wasser anstatt von kaltem kann mithin nur als ein Kunstgriff betrachtet werden, die Silicate vor der Verbindung mit Kalk mehr zu schützen und Winkler's Versuch beweist nichts Anderes, als dass auch beim obengenannten hydraulischen Kalke während des Löschens in heissem Wasser während einiger Stunden nur ein ganz geringer Theil des Kalks, wie vorauszusehen war, mit Kieselerde sich hat verbinden können. Das darauffolgende starke Brennen verursachte eine ähnliche Veränderung wie beim Brennen des Portland-Cementes, d. h. eine Sinterung des Thones, wobei wol ein Theil des Kalks sich mit Thon verband, der grössere Theil Kalk aber ohne Verbindung blieb.

Ad 3. „Frischer wie erhärteter Portland-Cement löst sich in alkoholischer Salzsäure vollständig. Auch die Kieselsäure wird gelöst und bleibt gelöst. Kieselsaurer Kalk, aus Wasserglas- und Kalklösung dargestellt, giebt mit alkoholischer Salzsäure ungelöste Kieselsäure als schleimigen Rückstand." Wegen dieses qualitativen Unterschiedes zwischen erhärtetem Portland-Cement und einem auf nassem Wege entstandenen Kalksilicate glaubt Winkler sich gegen die Theorie von Fuchs hinsichtlich des Erhärtungsprocesses der Portland-Cemente aussprechen zu müssen. Dass sowol frischer wie erhärteter Portland-Cement gegen alkoholische Salzäure sich anders verhalten, wie ein auf nassem Wege dargestelltes Kalksilicat, darf nicht befremden, man habe ja weder im frischen noch erhärteten Portland-Cemente reines Kalksilicat; im frischen Portland-Cemente habe man durchs Feuer gebildete Doppelsilicate und freien Kalk; erstere nehmen bei der Erhärtung unter Wasser noch Kalk auf und dadurch sind im

erhärteten Portland-Cemente ebenfalls Doppelsilicate, nur kalkreichere, enthalten.

Nach Winkler geben die Portland-Cemente, welche basische Silicate sind, während des Erhärtens Kalk an das Wasser ab. Der Erhärtungsprocess ist nach ihm daher ein doppelter: ein physikalischer, sofern er das Verkitten der getrennten Pulvertheilchen zu einer zusammenhängenden Masse begreift; ein chemischer, sofern er die chemische Reaktion begreift, durch welche die Moleküle, welche die Pulvertheilchen bilden, vorübergehend beweglich werden, wodurch die Möglichkeit der Verkittung der getrennten Pulvertheilchen gegeben ist. Nach Winkler's Ansicht besteht demnach der Erhärtungsprocess des Portland-Cementes darin, dass aus den basischen Silicaten, welche im Portland-Cemente enthalten sein sollen, durch die Einwirkung des Wassers Kalk austritt, sich dann zwischen die Pulvertheilchen legt und so die Verkittung derselben verursacht; die Kalkmoleküle, die aus den basischen Silicaten abgeschieden werden, sind es demnach, die nur vorübergehend beweglich werden müssen. Denkt man sich nun die Portland-Cemente wirklich als basische Kalksilicate, welche durch Einwirkung von Wasser in der Weise zerlegt werden, dass Kalk aus der Verbindung austritt, so ist dies nur dadurch möglich, dass der ausgeschiedene Kalk vom Wasser gelöst wird; es sind daher einige Zeit nach dem Anmachen eines Portland-Cementes zu Mörtel die Pulvertheilchen anstatt von reinem Wasser, von Kalkwasser umgeben; letzteres, wenn einmal vollkommen gesättigt, kann dann keine weitere auflösende Wirkung auf den in den basischen Silicaten enthaltenen Kalk äussern. Eine weitere Zersetzung, d. h. Abscheidung von Kalk aus den basischen Kalksilicaten kann nur dann wieder eintreten, wenn wir das Kalkwasser durch reines Wasser ersetzen, oder wenn wir aus dem Kalkwasser den Kalk abscheiden. Das Kalkwasser giebt aber seinen Kalk nur wieder ab, wenn ihm derselbe durch andere Körper entzogen wird, wie z. B. durch Kohlensäure, Kieselsäure, kieselsaure Salze, wenn diese mit dem Kalkwasser in Berührung gebracht werden. Dieses ist aber hier nicht der Fall. Es ist daher niemals denkbar, dass der Kalk, welcher von dem Wasser aus den basischen Silicaten aufgenommen wird, sich gleich wieder aus der Lösung abscheidet, sich zwischen die einzelnen Pulvertheilchen legt und diese verkittet, worauf dann das Wasser wieder neuen Kalk lösen könnte, welcher sich wieder ausscheidet und so fort, so lange eben ein Austreten von Kalk aus den basischen Silicaten nothwendig und möglich ist. Eine solche Rolle der Abscheidung des unter Mitwirkung des Wassers ausgetretenen Kalkes könnte man etwa der Kohlensäure der Luft zuschreiben. Da aber Portland-Cement nur einmal mit Wasser angemacht bei Luftabschluss ebenso hart wird, wie bei Luftzutritt, so fällt die Hypothese Wink-

ler's schon dadurch, abgesehen von allen übrigen Einwürfen, die man noch machen könnte.

Alle von Winkler angeführten Punkte sind daher nach dem Verf. nicht im Stande, dessen Ausspruch umzustossen, wonach auch für die Erhärtung der Portland-Cemente die Theorie von Fuchs im Wesentlichsten ihre Geltung hat, dass nämlich auch die Portland-Cemente im frischen Zustande freien Kalk enthalten und dass die Erhärtung derselben ebenfalls auf einer unter Mitwirkung von Wasser eintretenden chemischen Verbindung beruhe. Warum aber die Portland-Cemente sich so verschieden von den anderen hydraulischen Kalken verhalten, beruht sowol auf einem verschiedenen Thongehalte, als vorzugsweise auf der chemischen Zusammensetzung des Thones und den dadurch bedingten Veränderungen beim Brennen. Es ist bekannt, dass die Zusammensetzung des Thones von grosser Wichtigkeit ist; zwei Mergel, bei welchen das Verhältniss des Thones zu Kalk ganz gleich ist, und welche bei ganz gleicher Temperatur gebrannt werden, zeigen doch nachher unter Wasser ein ganz verschiedenes Verhalten. Die Ursache hiervon liege nur in der verschiedenen Zusammensetzung des Thones. In allen Fällen, wo kohlensaurer Kalk und Thon als Gemenge im Feuer auf einander wirken, wird zuerst der kohlensaure Kalk zu Aetzkalk, welcher dann auf die im Thone enthaltenen Silicate oder Kieselerde dadurch aufschliessend wirkt, dass sich im Feuer Verbindungen der Silicate oder Kieselerde mit Kalk bilden, welche Verbindungen durch Säuren zersetzbar sind. Es ist nun einleuchtend, dass je nach der chemischen Zusammensetzung des Thones und je nach der grösseren oder geringeren Hitze beim Brennen die Verbindungen, welche sich zwischen dem Thone und dem Kalke bilden, verschieden zusammengesetzt sind, und dass daher je nach der Verschiedenheit der im Feuer gebildeten Silicate natürlich auch das Verhalten eines hydraulischen Kalkes im Wasser verschieden sein muss. Der Thon, d. h. der in Salzsäure unlösliche Theil der Mergel, enthält in den meisten Fällen nur sehr wenig Silicate, gewöhnlich Thonerdesilicate; in sehr vielen Fällen besteht er grösstentheils nur aus Kieselerde allein; bei diesen lehrt daher schon längst die Erfahrung, dass beim Brennen derselben die Hitze nicht zu hoch gesteigert werden darf; diese werden daher auch nur bei einer geringen Hitze gebrannt, wodurch die im Feuer sich bildenden Silicate nicht zum Sintern kommen; diese stellen dann im gebrannten Zustande eine erdige Masse dar; deren Volumen im Feuer wenig verringert wurde; bei zu grosser Hitze bilden sich bei diesen leicht zu kalkreiche Silicate, welche im Wasser keinen Kalk mehr aufnehmen können.

Im Thone zu den Portland-Cementen ist die Kieselerde mit ziemlich vielen Basen verbunden: beim Brennen der Portland-Cemente tritt

daher mit dem Aufschliessen des Thones zugleich eine Sinterung der im Feuer sich bildenden Silicate ein, ohne dass zugleich die Kieselerde mit Kalk gesättigt wird, wodurch die Masse viel cohärenter und dichter wird. Die im Feuer gebildeten Silicate der Portland-Cemente unterscheiden sich daher von denjenigen in anderen hydraulischen Kalken durch ihre Zusammensetzung und vorzugsweise *durch ihren Cohärenzzustand*.

Die Erhärtung tritt bei allen hydraulischen Mörteln auf gleiche Weise ein und zwar dadurch, dass die im Feuer gebildeten Silicate unter Mitwirkung des Wassers noch Kalk aufnehmen; in welcher Zeit die Erhärtung der hydraulischen Mörtel vor sich geht, oder welchen Grad von Härte dieselben erlangen, hängt von der Zusammensetzung und auch wesentlich von dem Cohärenzzustande der im hydraulischen Mörtel im Feuer gebildeten Silicate ab. Je mehr Kalk im Feuer bereits von dem Thone gebunden wurde, desto langsamer die Erhärtung und desto geringer der Grad der Erhärtung. Schwach gebrannte hydraulische Kalke ziehen viel schneller an und erhärten auch schneller, erlangen aber keine grosse Festigkeit, während bei höherer Hitze gebrannte, worin die als Cement wirkenden Silicate dichter und cohärenter sind, langsamer anziehen, längere Zeit zum Erhärten brauchen, aber dann eine grosse Festigkeit erlangen. Dieses hängt vorzugsweise von der Cohärenz der Silicate und der dadurch bedingten Wasseraufnahme beim Anmachen mit Wasser ab, wie Verf. in seinen früheren Versuchen über die Wasseraufnahme beim Erhärten verschiedener hydraulischer Kalke nachgewiesen hat. Es darf daher das so äusserst verschiedene Verhalten der hydraulischen Kalke im Wasser nicht überraschen, denn wie sehr verschieden ist der Thon in seiner chemischen Zusammensetzung und wie sehr verschieden die beim Brennen angewendete Hitze, wodurch sich dann Silicate von so verschiedener Zusammensetzung und verschiedener Cohärenz bilden. Aber so verschieden auch das Verhalten der hydraulischen Kalke im Wasser ist, die Erhärtung derselben tritt bei allen auf gleiche Weise ein, nämlich dadurch, dass unter Mitwirkung von Wasser eine chemische Vereinigung zwischen dem Kalke und den Silicaten vor sich geht, und in dieser Hinsicht resumirt der Verf. seine Ansicht — (die sicher von allen mit dem Gegenstande vertrauten technischen Chemikern getheilt wird d. Red.) — dahin, dass die Theorie von Fuchs über die Erhärtung der hydraulischen Mörtel im Wesentlichsten auch für die Portland-Cemente gültig ist. — A. Winkler[1]) ist in einigen Punkten mit Feichtinger's vorstehender Entgegnung nicht einverstanden und beruft sich auf einige Thatsachen aus den seitdem erschienenen Ar-

1) A. Winkler, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 223.

beiten von Frémy und Heldt (siehe unten), die allerdings zu Gunsten seiner Ansicht gedeutet werden können.

E. Frémy[1]) hat Untersuchungen angestellt über Cemente. Indem wir im Folgenden die Ergebnisse dieser Arbeit mittheilen, bedauern wir, dass der Verf. noch immer von Vicat's Untersuchungen ausgeht und die weit umfassendern Arbeiten von v. Fuchs, v. Pettenkofer, Feichtinger, Winkler u. A. nicht zu kennen scheint. Vicat nahm bekanntlich an, dass beim Brennen eines thonhaltigen Kalksteines ein Thonerde-Kalk-Silicat sich bilde, das durch chemische Bindung von Wasser das Festwerden bedinge. Rivot und Chatonay nahmen an, dass sich beim Brennen eines thonigen Kalksteines Kalkaluminat $Al_2O_3, 3CaO$ und kieselsaurer Kalk $SiO_3, 3CaO$ bilden; in Gegenwart von Wasser bilden sich die Hydrate $Al_2O_3, 3CaO, 6HO$ und $SiO_3, 3CaO, 6HO$, welche das Erhärten bewirken. Nach Frémy spielen die Aluminate und Silicate beim Erhärten verschiedene Rollen; die Kalkaluminate binden Wasser und die Silicate verbinden sich mit dem Kalkhydrat. Diese Theorie gründet sich auf die Untersuchung der Eigenschaften und des gegenseitigen Verhaltens des Kalksilicat, des Thonerde- und Kalksilicat, des Kalkaluminat und des kaustischen Kalkes. Kalksilicate wurden auf verschiedene Weise dargestellt, indem ein lösliches Silicat durch ein Kalksalz zersetzt wurde, dann durch Reaktion von Kieselsäurehydrat auf Kalk, endlich, indem verschiedene Gemische von Kieselerde und Kalk bei den verschiedensten Temperaturen calcinirt wurden. Alle diese Salze lieferten, als unfühlbar feines Pulver mit Wasser gemischt, einen Teig, der langsam trocknet, aber nie erhärtete. Bildet sich also auch beim Brennen eines thonigen Kalksteines kieselsaurer Kalk, so kann man das Erhärten des Cement doch nicht durch die Wasseraufnahme dieses Salzes erklären. Thonerde-Kalk-Silicate. Es wurde auf trockenem Wege Kieselerde nicht allein mit Thonerde und Kalk in den verschiedensten Verhältnissen verbunden, sondern es wurde auch den Thonerdesilicaten Alkalien, Magnesia und Eisenoxyd zugesetzt. Diese Silicate verhielten sich in Berührung mit Wasser wie die Kalksilicate, sie zeigten niemals eine Erhärtung, die sich mit der charakteristischen der hydraulischen Cemente vergleichen liess. Kalkaluminate wurden durch Calciniren von Kalk- und Thonerde in verschiedenen Verhältnissen bei verschiedenen Temperaturen hergestellt. Die Thonerde wird durch Glühen von Ammoniakalaun, die Kalkerde aus Islän-

1) E. Frémy, Compt. rend. LX p. 993; Monit. scientif. 1865 p. 644; Dingl. Journ. CLXXVII p. 376; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1496; Chem. Centralbl. 1865 p. 808; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 244; Württemberg. Gewerbebl. 1865 p. 257.

dischem Kalkspath gewonnen. Da diese Versuche oft die höchste in einem Windofen erreichbare Temperatur erforderten und die gewöhnlichen Tiegel unter diesen Umständen der Einwirkung des Kalkes nicht widerstehen, so wurden Kohlentiegel und zwar, um die Einwirkung der Gase des Brennmaterials zu vermeiden, durch welche auf den Aluminaten Spuren von krystallisirtem Schwefelcalcium gebildet wurden, Doppeltiegel angewendet, bei denen der Raum zwischen beiden Wänden mit gepulvertem Kalk ausgefüllt wurde. Hierbei wurde zunächst constatirt, dass die Thonerde ein ausgezeichnetes Flussmittel für Kalk ist, das sogar noch wirksamer ist als Kieselsäure. Vollständig geschmolzene Kalkaluminate wurden mit 80 Th. Kalk und 20 Th. Thonerde, sowie mit 90 Th. Kalk und 10 Th. Thonerde erhalten. Sogar ein Gemenge von 93 Th. Kalk und 7 Th. Thonerde war gefrittet und fast geschmolzen. Die Kalkaluminate mit diesem hohen Kalkgehalte waren krystallisirt, ihr Bruch zuckerähnlich; sie reagiren stark alkalisch, verbinden sich mit dem Wasser unter Wärmeentwickelung und lassen sich fast mit geschmolzenem Kalk vergleichen. Bei Erhärtung der hydraulischen Cemente können diese sehr basischen Aluminate keine Rolle spielen, wol aber die weniger basischen Aluminate Al_2O_3, CaO; $Al_2O_3, 2CaO$; $Al_2O_3, 3CaO$. Fein gepulvert mit etwas Wasser angerührt, werden dieselben fast augenblicklich fest und liefern Hydrate, die im Wasser eine bedeutende Härte annehmen. Die mit Wasser erhärtenden Kalkaluminate haben überdem die Eigenschaft, sich mit chemisch unwirksamen Körpern, wie Quarz, zusammenzuballen. $Al_2O_3, 2CaO$ mit 50, 60 und 80 Proc. Sand gemischt lieferte ein Pulver, das in Wasser hart und fest wie der beste Stein wurde. Für die Praxis möchte dieser Umstand zu beachten sein.

Die Untersuchungen über die Aluminate führten zur Erklärung einer Eigenthümlichkeit der Portlandcementfabrikation. Diese Cemente müssen, wenn sie von guter Qualität sein sollen, bei sehr hoher Temperatur hergestellt sein; dies erklärt sich dadurch, dass die Kalkaluminate, die im Wasser fest werden, diese Eigenschaft in hohem Grade nur dann erlangen, wenn sie einer intensiven Temperatur ausgesetzt werden; ein und dasselbe Gemenge von Kalk und Thonerde war weit hydraulischer, wenn es im Windofen geschmolzen worden war, als wenn es keiner so hohen Temperatur ausgesetzt gewesen war. Wenn nun auch das Kalkaluminat das wesentlichste Agens der erhärtenden Cemente ist, so fragt es sich doch, ob es das einzige ist. Ausser dem Kalkaluminat bildet sich beim Glühen eines thonigen Kalksteines unzweifelhaft auch ein Kalksilicat und ein Thonerdesilicat, die mit Säuren gallertartige Kieselsäure geben, in Wasser aber kein Hydrat bilden. Da aber das Kalkaluminat bei seiner Zersetzung in Wasser freien Kalk bilden kann und dieser vielleicht auf die Körper, die nicht unmittel-

bar Wasser aufnehmen, wirkt und sie die Rolle von Puzzolan spielen lässt, so stellt Frémy Untersuchungen über die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Puzzolane an. Diese beweisen, dass gewisse Körper wirklich in der Kälte mit dem Kalkhydrat sich verbinden und Massen bilden können, die im Wasser eine grosse Festigkeit annehmen, sowie ferner, dass die Kalkverbindung, die sich mit den Puzzolanen unter Einwirkung des Wassers am leichtesten verbindet, CaO, HO ist. Die wahren Puzzolane, d. h. die mit dem Kalkhydrat in der Kälte eine unter Wasser erhärtende Verbindung bilden, sind weit seltner als man gewöhnlich denkt; die wahren Puzzolane sind Kalksilicate die nur 30—40 Proc. Kieselerde enthalten und basisch genug sind, um mit Säuren Gallerte zu geben. Es darf daher wol angenommen werden, dass die stark basischen Silicate, die mit Säuren Gallerte geben, beim Erhärten der Cemente als Puzzolane wirken und sich bei Einwirkung von Wasser mit dem in den Cementen vorhandenen freien Kalk verbinden.

Als Schlussresultat ergiebt sich folgende Theorie der hydraulischen Cemente: Das Erhärten ist nicht Folge der Bildung eines Hydrosilicats von Kalk oder Thonerdekalk, sondern von zwei verschiedenen Wirkungen: 1) der Wasserverbindung von Seiten der Kalkaluminate und 2) der Reaktion des Kalkhydrat auf das Kalksilicat und Thonerdekalksilicat, die in allen Cementen vorhanden sind und in diesem Falle wie Puzzolane wirken. Bei Calcinirung eines thonigen Kalksteines entsteht nur dann ein guter hydraulischer Kalk, wenn die Verhältnisse des Thones und Kalkes so sind, dass sich erstens eines der Kalkaluminate Al_2O_3, CaO; $Al_2O_3, 2CaO$; $Al_2O_3, 3CaO$, zweitens ein sehr basisches Kalksilicat, das mit Säuren Gallerte giebt und sich einer der Formeln $SiO_3, 2CaO$ oder $SiO_3, 3CaO$ nähert und 3) freier Kalk bilden kann, der auf die genannten puzzolanischen Silicate wirken kann. In vielen Fällen hängt die Qualität des Cementes nicht allein von der chemischen Zusammensetzung des thonigen Kalksteines ab, sondern es muss auch die Reaktion des Kalkes auf den Thon bei den höchsten Temperaturen stattfinden.

Als Ergänzung und zum Theil als Bestätigung der vorstehenden Untersuchungen Frémy's dienen folgende, einer umfangreichen Arbeit von W. Heldt[1]) (seitdem leider gestorben) über die Cemente[2]) entnommene Thatsachen.

a) *Kieselsaure Kalkverbindungen.* Saurer kieselsaurer Kalk, $2SiO_3$

1) W. Heldt, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 129—161; p. 202 bis 237; Polyt. Centralbl. 1865 p. 861 und 1562; Chem. Centralbl. 1865 p. 372 und 857; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 374.

2) A. Winkler beleuchtet in seinem jüngsten Aufsatze über Portland-Cement die Abhandlungen von Frémy und Heldt. Vergl. Dingl. Journ. CLXXVIII p. 221.

$+ CaO + 2HO$, durch Zutröpfeln von Wasserglas zu einer Chlorcalciumlösung erhalten, kann nicht zum Erhärten gebracht werden, auch wenn man ihm Kalkhydrat in den verschiedensten Formen zuführt. Versetzt man trocknes Wasserglas mit so viel trocknem Kalihydrat, dass die Verhältnisse $SiO_3 + 2KO$, $SiO_3 + 3KO$, $2SiO_3 + 5KO$ gebildet werden und löst man diese Gemische in Wasser, so geben alle diese Flüssigkeiten in Chlorcalciumlösung Niederschläge, die aber selbst nach Monaten, vor der Kohlensäure der Luft geschützt, im Wasser weder krystallinisch werden noch erhärten. Setzt man Fritzsche's Salz ($3NaO + 2SiO_3 + 16HO$) zu Chlorbariumlösung, so erhält man einen Niederschlag von $^2/_3$ kieselsaurem Kalk ($3CaO, 2SiO_3$), der mit Kalkbrei angerührt unter Wasser ziemlich rasch erhärtet und mit Begierde Kohlensäure aus der Luft anzieht. Die durch Glühen des Kalkes mit Kieselsäure dargestellten Verbindungen erhärten, mit Kalkbrei angerührt, sämmtlich nicht oder nur sehr langsam.

β) Kieselsaure Thonerde- und Thonerdekalkverbindungen. Die verschiedensten Thonarten zeigen in der Regel die Zusammensetzung $4SiO_3, 3Al_2O_3 + 6HO$; da 1 Aequiv. Kieselerde leicht durch Kali aufgenommen wird, so betrachtet man dieselben gewöhnlich als $SiO_3 + Al_2O_3 + 2HO$. Der Medwaython, der mit Kreide gebrannt die Portlandcemente liefert, enthält dagegen 22—24 Proc. Kieselerde mehr als andere Thonarten, 11 Proc. Thonerde + Eisenoxyd weniger, dafür aber 4 Proc. Alkalien; schwach geglüht erhärtet er mit Kalkbrei und die Lösung enthält Alkalien. Andere Thonarten, die frei von Alkali sind, können nach dem Glühen mit Kalkbrei nicht zum Erhärten gebracht werden. Heldt hält es daher für wahrscheinlich, dass das Erhärten von Thonarten mit Kalk auf nassem Wege überhaupt nur durch den Alkali- und Kieselerdegehalt veranlasst sei, indem das Alkali etwas von der überschüssigen Kieselerde, die leicht mit Kali fortgenommen werden kann, in den Zustand versetzt, in welchem sie sich mit Kalk auf nassem Wege verbinden kann; nur darf man nicht etwa glauben, dass die kieselsaure Thonerde durch den Kalkbrei selbst zersetzt werde. Die meisten Hohofenschlacken erhärten auch auf nassem Wege, ohne eine Spur von Alkali zu enthalten; sie sind in der Regel $^1/_3$ kieselsaure Thonerde + $^2/_3$ kieselsaurer Kalk in verschiedensten Gemischen und es braucht also hier nur das Kalksilicat sich mit Kalk sättigen zu können. Der geglühte Prehnit ($2CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$) erhärtet ebenfalls auf nassem Wege, nicht weil die kieselsaure Thonerde zersetzt wird, sondern weil das basische Kalksalz ganz einfach Kalk aufsaugt. In der Glühhitze wird die kieselsaure Thonerde allerdings durch den Kalk zerlegt, aber nicht wegen der grossen Verwandtschaft der Kieselsäure zum Kalk, sondern weil die Thonerde sich mit dem Kalk zu Thonerdekalk vereinigt. Denn die Thonerde besitzt eine

noch grössere Verwandtschaft zum Kalk als die Kieselsäure, was evident dadurch bewiesen wird, dass, wenn man sauren kieselsauren Kalk ($2SiO_3 + CaO + 2HO$) entwässert mit 3 — 4 Aequiv. wasserfreier staubförmiger Thonerde glüht, sich ein Kalkaluminat bildet. Die Aluminate des Kalkes mit $1^1/_2$, 2 und 4 Aequiv. Kalk auf 2 Aequiv. Thonerde, die sich mit Leichtigkeit durch Glühen im Platintiegel darstellen lassen, erhärten mit Wasserglas sehr bald in Folge des Ueberschusses von Kalk. Nach dem Glühen mit Wasser befeuchtet, erhitzen sie sich nicht im mindesten. Die Verbindung $Al_2O_3 + CaO$ erhärtet nicht mit Wasserglas. 4 Aequiv. Kalk können demnach schon durch 1 Aequiv. Thonerde todtgebrannt werden, d. h. Kalk von 31 Proc. Thonerdegehalt wird todtgebrannt, und das Todtbrennen des Kalkes ist eine Folge der Bildung des thonsauren Kalkes. Die Verbindungen $3CaO, 2Al_2O_3$; $2CaO, Al_2O_3$, $3CaO, Al_2O_3$ und $4CaO, Al_2O_3$ sättigen sich im Wasser liegend binnen sechs Wochen mit demselben und zwar proportional dem Kalkgehalte, so dass $Al_2O_3, 2CaO$ 2 Aequiv. Wasser aufnimmt etc. Wird dieses Wasser wieder ausgetrieben, so zerfallen die Verbindungen in das neutrale Salz Al_2O_3, CaO und in freien Kalk, wie daraus zu erkennen ist, dass sie sich mit Wasser stark erhitzen. Beim Glühen von 1 Aequiv. saurem kieselsaurem Kalk mit 5 Aequiv. Thonerde bildet sich ebenfalls ein basisches Kalkaluminat.

γ) *Kieselsaure Eisenoxyde und Eisenoxydkalk.* Tropft man Eisenchlorid in Wasserglaslösung, so fällt ein gelatinöser rothbrauner Niederschlag, von dem aber ein Theil nach einiger Zeit wieder verschwindet, während der Rest von ausgeschiedener Kieselsäure milchig geworden ist und ein am Glas knirschendes, zusammengebackenes Ganzes bildet. Fügt man völlig neutrales Eisenchlorid zu einer Lösung von $^2/_3$ kieselsaurem Natron, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Schütteln wieder löst; giebt man aber nun Wasserglas zu, so fällt eine rothbraune Gallerte, die sehr rasch fest wird, so dass sie mit den Fingern in Stücke zerbrochen werden kann. Nach dem Glühen mit Kalk geben diese kieselsauren Eisenniederschläge erhärtete Produkte. Die durch Glühen von Eisenoxyd mit gebranntem Marmor erhaltenen Verbindungen haben nur geringe Beständigkeit, zerfallen an der Luft in kohlensauren Kalk und Eisenoxyd und erhärten in einiger Zeit unter Wasserglas, ohne jedoch sehr hart zu werden. Die Bildung von Eisenoxydkalk in der Glühhitze ist es jedenfalls, welche, ähnlich wie die des Thonerdekalkes, die Thonzersetzung einleitet, die Zersetzung des kieselsauren Eisens in den Mergelarten und im Medwaython durch Kalk veranlasst und die Bildung von kieselsaurem Kalk zur Folge hat. Eisenvitriol mit Wasserglas giebt gelatinösen weissgrünlichen Niederschlag, der bald dunkel wird und Kieselsäure abscheidet; er erhärtet, ohne jedoch bindende Eigenschaften zu besitzen.

δ) Magnesiaverbindungen. Versetzt man eine Bittersalzlösung mit Wasserglas, so erhält man einen weissen Niederschlag MgO, $2SiO_3 + 2HO$, der mit Kalkbrei nicht erhärtet. Setzt man der Bittersalzlösung zuvor ein gleiches Volumen Salmiaklösung zu, so fällt mit Wasserglaslösung ein gallertartiger Niederschlag, der alsbald zu einer ziemlich festen Masse erstarrt, mit Kalkbrei aber kein erhärtendes Produkt giebt, ebenso wenig wie dies andere von Heldt mit Bittersalz dargestellte Niederschläge thaten. Magnesiahydrat und gebrannte Magnesia unter Wasserglaslösung aufbewahrt erhärteten nicht. Mit Thonerdekali giebt schwefelsaure Magnesia einen gelatinösen Niederschlag, der getrocknet ein äusserst zartes, lockeres Pulver bildet; ein ähnliches Produkt erhält man, wenn man 1 Aequiv. Bittersalz mit 1 Aequiv. Alaun vermischt, der Lösung so viel Salmiak zusetzt, dass die Magnesia vor Fällung geschützt ist und mit Ammoniak fällt. Dies deutet auf ziemlich starke Verwandtschaft der Magnesia zu Thonerde. Alle diese Produkte, sowie ein durch Glühen erhaltenes, erhärten unter Wasserglas nicht. Die Verbindungen Kali-Magnesia, Thonerde-Kalk-Magnesia und kieselsaure Magnesia-Thonerde werden durch Glühen in äquivalenten Verhältnissen erhalten.

In der *zweiten* Abtheilung seiner Arbeit bespricht W. Heldt die Zusammensetzung des hydraulischen Mörtels und die Ursachen des Erhärtens desselben. Nach den Beobachtungen des Verf.'s (siehe oben) bildet sich beim Glühen von Kalk mit kieselsaurer Thonerde ein Aluminat des Kalks, und die in Folge dessen frei werdende Kieselsäure vereinigt sich mit dem überschüssigen Kalke zu einer basischen Verbindung. Auf nassem Wege geht diese Zersetzung nicht vor sich, und wenn demnach Puzzolane, Santorinerde, gebrannte Thonarten auf nassem Wege mit Kalk erhärten, so ist dies die Folge der freien darin enthaltenen Kieselerde, die sich mit Kalk vereinigt, und die Wirkung des darin enthaltenen Alkalis. Die Güte eines Mörtels hängt daher ab von der Menge der nach dem Brennen mit Kalk durch Salzsäure aufschliessbaren Kieselsäure. Man hat jedoch sonderbarer Weise bei den Analysen nie daran gedacht, diese Menge zu bestimmen, so dass also die vorhandenen Analysen völlig werthlos erscheinen. In guten Mörteln findet man gewöhnlich auf 1 Aequiv. aufgeschlossene Kieselerde 5 — 6 Aequiv. Kalk, seltener auch 7 Aequiv. Das Thonerdealuminat lässt sich durch Digestion des Mörtels mit Rohrzuckerlösung nachweisen, wobei, wie früher gezeigt worden ist, die Aluminate, welche mehr als 1 Aequiv. CaO enthalten, sich zersetzen. Es wird aber auch durch Zuckerwasser der kieselsaure Kalk zersetzt, wie folgender Versuch zeigt: Es wurde das Aluminat $Al_2O_3 + 2CaO$ in Wasserglas erhärtet und alsdann 14 Tage lang in der Wärme unter Zuckerlösung stehen gelassen. Nach dieser Zeit finden sich in der

Flüssigkeit Flocken, die sich zum grössten Theile in Salzsäure nicht lösen, während das Filtrat Thonerde enthält. Wenn ein Thonerdesilicat (Thon u. dgl.) mit Kalk gebrannt wird, so wird der Kalk todtgebrannt, und solch einen todtgebrannten Kalk repräsentiren alle hydraulischen Mörtel. Dieses Todtbrennen des Kalks beruht, wie früher gezeigt worden ist, keineswegs auf der Bildung eines Kalksilicats, sondern vielmehr auf der Erzeugung von Thonerdekalk (und von Eisenoxyd-Kalk), dessen Bildung die Ursache der Bildung des kieselsauren Kalks ist. Die Kieselerde allein würde nicht ausreichen, um allen Kalk todtzubrennen, da so grosse Mengen Thon selten in den Kalksteinen vorkommen. Die basischen Verbindungen der Thonerde mit $1^1/_2$, 2, 3 und 4 Aequiv. Basis besitzen nur im geglühten Zustande Beständigkeit, werden aber, mit Wasser befeuchtet, durch die Kohlensäure der Luft bald zersetzt. Ebenso wie die kieselsaure Thonerde werden auch kieselsaure Alkalien im Thon durch Glühen mit überschüssigem Kalk in kieselsauren Kalk und Thonerdealkali verwandelt, welches ebenfalls der Einwirkung der Luft nicht widerstehen kann.

Für die Erzeugung eines guten Mörtels ist sowol der Aggregatzustand, in welchem der Kalk angewandt wird, als auch die richtige Leitung der Temperatur und die regelmässige Vertheilung der erhärtenden Bestandtheile in der Masse höchst wichtig. Wie sehr überhaupt der Aggregatzustand von Einfluss auf den Erhärtungsprocess ist, zeigt sich z. B. dadurch, dass in der Weissglühhitze geschmolzener Portlandcement auch nach dem feinsten und sorgfältigsten Pulvern nicht mehr mit Wasser erhärtet. In der dichten Form wird das Eindringen des Wassers nicht nur äusserst erschwert, sondern es bildet sich eine glasartige Verbindung, die nicht mehr erhärten kann. Hierin liegt auch der Grund, warum Glaspulver mit Kalkbrei nicht erhärtet.

Es erhärten nun mit Kalkbrei auf nassem Wege:

a) Aufgeschlossene Kieselerde.

b) Kieselerde mit kieselsauren Salzen, z. B. Kieselerde + kieselsaure Thonerde: Trass, Puzzolane, Santorinerde u. s. w.

Neutrale kieselsaure Salze, z. B. Stilbit, worin CaO, SiO_3 + kieselsaure Thonerde. Basisch kieselsaure Salze, z. B. Prehnit, worin $2CaOSiO_3$ + kieselsaure Thonerde. Ferner Hohofenschlacken = $^1/_3$ + $^2/_3$ kieselsaurer Kalk in wachsendem Verhältnisse; endlich das aus $^2/_3$ kieselsaurem Natron und Chlorcalcium künstlich dargestellte Salz.

c) Einige Thonarten nach dem Glühen.

Diejenigen Verbindungen, welche schon eine namentliche basische Kalkverbindung enthalten, brauchen natürlich weniger Kalk als diejenigen, welche noch keinen kieselsauren Kalk enthalten. Es muss aber ausdrücklich hier bemerkt werden, dass nur Gemische von kiesel-

saurem Kalk mit aufgeschlossener Kieselerde erhärten, wie z. B. Trass u. s. w., dass aber saurer kieselsaurer Kalk und Thonverbindungen nicht erhärten, denn sonst müssten die künstlich dargestellten Verbindungen $2SiO_3,CaO + 2HO$ und $5SiO_3,Al_2O_3 + 5HO$ mit Kalk erhärten, was aber weder im geglühten noch im lufttrocknen, noch im feuchten Zustande der Fall ist.

Die Verbindungen, welche mit Kalk erhärten, müssen vorher Wasser aufnehmen können oder schon Wasser enthalten. Trass und Puzzolane enthalten chemisch gebundenes Wasser und erhärten gut auf nassem Wege mit Kalk. Nach dem Glühen geben dieselben dagegen kein festes Produkt mehr. Gegen diese Meinung scheint der Prehnit zu sprechen, indem derselbe erst nach Vertreibung des Wassers wirksam sein kann. Man muss aber bedenken, dass derselbe im wasserhaltigen Zustande eine Verbindung von $2CaO,SiO_3 + Al_2O_3,SiO_3$ ist, in welcher die Bestandtheile so fest verbunden sind, dass die Verwandtschaft des Kalks zur Kieselerde in derselben nicht zur Geltung kommen kann. Durch das Glühen wird nun diese innige Verbindung offenbar gelockert und der basisch kieselsaure Kalk fähig gemacht, noch mehr Kalk und Wasser aufzunehmen.

In den gebrannten Cementen sind nun 6—7 Aequiv. Kalk vorhanden, von dem ein Theil an Eisenoxyd und Thonerde gebunden ist zu Verbindungen, welche mit Wasser und Kohlensäure in ihre Bestandtheile zerfallen, nämlich in Thonerde, kohlensauren Kalk, Eisenoxyd und Kalkhydrat. Letzteres wird ausgestossen und in diesem alkalischen Medium bildet sich allmälig die steinharte kieselsaure Kalkverbindung. Die Thonerde und das Eisenoxyd nehmen, soweit sie in der That mit Kalk verbunden gewesen sind, Wasser auf und sind als Hydrate in der Masse vertheilt, tragen aber nicht das Mindeste zur Erhärtung bei. Wird die Einwirkung der Kohlensäure ausgeschlossen, so zersetzt sich nur der Eisenoxydkalk, während der Thonerdekalk als solcher in der Verbindung bleibt, ohne aber etwas zur Erhärtung beizutragen.

Einen sehr werthvollen Bestandtheil hydraulischer Mörtel bilden die Alkalien, auch wenn sie in sehr geringer Menge, 1—1$^1/_2$ Proc., wie im Portland-Cement vorkommen. Sie dienen dazu, Mörtel, welche erst langsam zu erhärten geneigt sind, viel schneller zum Erhärten zu bringen, indem sie durch ihre Löslichkeit in Wasser schnell ein alkalisches Medium erzeugen, was der Erhärtung günstig ist. Sie tragen ausserdem beim Brennen zur leichteren Verbindung der Kieselerde mit dem Kalke und der Thonerde mit derselben Basis bei, indem sie Kieselerde und Thonerde in aufschliessbaren Zustand versetzen. Ist eine geringe Menge kieselsaures und Thonerde-Alkali gebildet worden, so treiben neue Portionen Kalk wieder das Alkali aus, und dieses wird zu demselben Zwecke wieder verwendbar. Es empfiehlt sich beim Brennen

des Mörtels ein Zusatz von einigen Procenten trockenen Wasserglases, auch von feingepulvertem Granit oder Feldspath. Man kann jedoch durch Zusatz einer grösseren Menge von trocknem Kaliwasserglase einen Mörtel auch verderben, da bei längerem Aufbewahren eines solchen Mörtels diese hygroskopischen Bestandtheile leicht Feuchtigkeit anziehen, so dass sie schon beim Lagern theilweise erhärten. Was nun die Aufnahme von Wasser und den Gehalt des Mörtels an Wasser nach dem Erhärten betrifft, so kann man nach der Zusammensetzung des hydraulischen Mörtels aus unlöslichem Rückstande, basisch kieselsaurem Kalke und den allmälig zerfallenden Thonerde-, Kalk- und Magnesiaverbindungen und dem gebildeten kohlensauren Kalk leicht annähernd den Wassergehalt berechnen, den diese beim Erhärten aufnehmen. Da nämlich das basische Kalksalz eben so viel Aequivalente Wasser als Kalk enthält, so braucht man nur aus dem procentischen Kalkgehalte, nach Abzug des an Kohlensäure gebundenen Kalkes, den zugehörigen Wassergehalt nach $CaO + HO$ zu berechnen, und unter der allerdings nicht sehr sicheren Annahme, dass der Eisenoxyd-, Thonerde- und Magnesiagehalt sich völlig mit Wasser sättigt und 1 Aequiv. aufnimmt, den Wassergehalt von Fe_2O_3, HO; Al_2O_3, HO und MgO, HO hinzuzurechnen.

Gewöhnlich dauert die Aufnahme des Wassers, namentlich bei Portland-Cementen, ungefähr 2—3 Wochen, dann tritt ein Stillstand ein und die Masse, bei 100^0 getrocknet, behält constanten Wassergehalt. Der Portland-Cement befindet sich in einem Zustande der Verglasung, zerfällt aber beim Pulverisiren in lauter Blättchen, die vermöge ihrer grossen Dünne es dem Wasser gestatten, überall einzudringen. Dieser eigenthümliche verglaste Zustand schützt nun den Portland-Cement vor der Kohlensäure und der Feuchtigkeit der Luft, so dass er beim Lagern nur äusserst wenig davon aufnimmt, während andere Cemente dies gerade in hohem Grade thun und dadurch unbrauchbar werden.

Der basisch kieselsaure Kalk ($5CaO, 2SiO_3 + 5HO$) ebenso wie der Thonerdekalk sind in Wasser nicht ganz unlöslich, und es entsteht daher die Frage, wie es kommt, dass trotzdem Wassermörtel ein so hohes Alter erreichen kann, wie dies die Erfahrung lehrt. Alles Wasser enthält Kohlensäure, und diese wird nicht nur mit Begierde vom freiem Kalke in den Mörteln aufgenommen, sondern dieselbe greift auch den basisch kieselsauren Kalk an und zersetzt denselben. Da nun der erhärtete feste Mörtel grössere Massen repräsentirt, so wird die Einwirkung der Kohlensäure eine begrenzte sein müssen, weil 1) das Eindringen in die feste Masse um so mehr erschwert wird, je dicker die Schicht des erhärteten Mörtels ist, und 2) der gebildete kohlensaure Kalk sich um andere Theile kieselsauren Kalk so fest ablagert, dass diese vor der weiteren Umwandlung geschützt werden. Aber nicht nur

die basisch kieselsauren Kalkverbindungen, sondern auch die sauren werden mit der Zeit von Kohlensäure vollständig zersetzt, sobald man durch möglichste Zerkleinerung der Masse immer neue Oberflächen der Luft aussetzt. Ein gealterter Wassermörtel besteht daher aus ganz anderen Bestandtheilen als ein frisch erhärteter. Letzterer enthält nur basisch kieselsauren Kalk, $2SiO_3, 5CaO + 5HO = SiO_3, 3CaO + SiO_3, 2CaO + 5HO$, Thonerdekalk, Thonerdemagnesia, Eisenoxydkalk, kohlensauren Kalk, Wasser und kohlensaures Alkali, nebst wechselnden Procenten in Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Allmälig nun wird der Thonerdekalk, die Thonerdemagnesia und der Eisenoxydkalk zersetzt in Thonerdehydrat, Magnesiahydrat, Eisenoxydhydrat und kohlensauren Kalk. Der basisch kieselsaure Kalk geht über in ein Gemisch von kohlensaurem Kalk, neutralem und saurem kieselsauren Kalk und in Kieselerde, die ausgeschieden wird. Der erhärtete Mörtel bereitet sich also in seiner eigenen Substanz selbst das Mittel, welches ihn vor Auflösung schützt.

Was entsteht nun, wenn kohlensaurer Kalk mit Kieselerde zusammentrifft? Wird Kreidepulver mit Wasser zu Teig gerieben, alsdann in verdünntes Wasserglas gelegt und bei Zutritt der Luft getrocknet, und diese Procedur mehrmals wiederholt, so erhält man ein steinhartes Produkt, welches Politur annimmt und nicht in Wasser erweicht. Eine chemische Einwirkung des Wasserglases findet nicht im Geringsten statt, und es ist nur die durch die Kohlensäure der Luft abgeschiedene Kieselsäure, die nach dem Austrocknen die vorher ganz losen Theilchen des kohlensauren Kalks so stark an sich zieht, dass ein homogenes Ganze von Marmorhärte entsteht. Marmorpulver, gepulverter Kalkstein und Dolomit verhalten sich ebenso, so dass der Verf. mit denselben felsenharte Produkte erhalten konnte.

Wie bekannt, wird der gelöschte Kalk in feuchtem Medium, also in Wasser, wenn er allmälig Kohlensäure anzieht, steinhart. Ist der Körper, aus dem er sich bildet, fest und hart, so nimmt der kohlensaure Kalk auch diese Form an. Diese Bedingung wird nun durch den Wassermörtel vollständig erfüllt, denn der erhärtete kieselsaure Kalk ist ein festes, schweres und hartes Produkt. Der sich aus demselben bildende kohlensaure Kalk findet also alle Bedingungen vor, um ein steinhartes Produkt zu liefern. Wenn nun aus dem $^2/_5$ basisch kohlensaurem Kalke sich Kieselsäure abscheidet, so findet dieselbe noch einen anderen Körper, der gleichzeitig entsteht, vor, welcher für sich schon alle Bedingungen, steinhart zu werden, vereinigt: denn kohlensaurer Kalk und beide Faktoren tragen dazu bei, ein felsenfestes Ganze zu bilden, welches andere Theile vor der Zersetzung schützt. So sind also die äussersten Schichten, weil sie der Einwirkung der zersetzenden Einflüsse am meisten ausgesetzt sind, die an kohlensaurem Kalk und

abgeschiedener Kieselsäure reichsten Theile des Mörtels und wird, je mehr nach dem Inneren zu, wo die Kohlensäure nicht so weit ihre zersetzende Kraft ausüben kann, verhältnissmässig mehr Silicat basisch, neutral und sauer in dem buntesten Gemisch zusammen vorkommen.

Im Cölner Ingen.-Vrn. besprach Grüneberg[1]) die Cementfabrikation und ging namentlich auf die Beschreibung der nach dem Bleibtreu'schen Princip arbeitenden, dem Consul Quistorp in Stettin gehörige Fabrik bei Misdroy auf der Insel Wollin näher ein. Die in unmittelbarer Nähe der Fabrik gewonnene Kreide wird gleichmässig auf einen kreisförmigen, nach der Mitte zu sich kegelförmig erhebenden, mit einem 12 Zoll hohen Rande umgebenen Schlammherd zugeführt, auf dem sich ein Rahmenwerk an einer verticalen Welle mit einer Geschwindigkeit von 60 Umdrehungen pro Minute bewegt. Ein continuirlich zufliessender Wasserstrahl bildet mit der Kreide eine milchartige Flüssigkeit, die durch das Rahmenwerk mit in Rotation versetzt wird. Von dem Schlammherde gelangt die Kreidemilch durch ein Sieb nach 12 Zoll breiten, 8 Zoll tiefen Canälen von einigen 100 Fuss Länge, in denen sich die schweren sandigen Theile absetzen, und von hier nach 50 Fuss langen, 20 Fuss breiten und 8 Fuss tiefen, in Cementmauerwerk ausgeführten Schlammbassins. Das Absetzen der Schlämmkreide in diesen dauert 10 Tage bis 4 Wochen, je nachdem die Luft mehr oder weniger ruhig ist. Der aus der Umgegend von Stettin bezogene Thon wird in Trockenhäusern getrocknet und dann zu einem ganz feinen Pulver gemahlen. Dieses Pulver wird mit der geschlämmten Kreide gemengt, ca. 2 Raumtheile Kreidebrei mit 1 Raumth. gemahlenen Thones; das genaue Verhältniss wird nach einer Probe festgestellt, die für jedes Schlammbassin gemacht wird. Zur innigen Vermengung beider Materialien werden Thonschneider angewendet; zur bessern Versteifung wird nach Bedürfniss noch gemahlene und nur getrocknete Cementmischung zugesetzt. Die Thonschneider pressen die Cementmischung durch einen ca. 8 Zoll breiten und 5 Zoll hohen eisernen Canal nach aussen, wo dieselbe mittelst Draht in Ziegel abgeschnitten wird. Diese Ziegel werden im Sommer in Trockenhäusern getrocknet, was je nach den Witterungsverhältnissen 3 Tage bis 4 Wochen erfordert. Die getrocknete Masse wird auf Schienenwegen nach den Brennöfen geführt. Die Oefen bestehen aus 2 Fuss starkem Mauerwerk, sind cylindrisch von 10 Fuss im Durchmesser, 50 Fuss hoch, oben zugespitzt und dort mit einem Regulirungsschieber für den Zug versehen. Jeder Ofen hat 3 Beschick-

1) Grüneberg, Dingl. Journ. CLXXVII p. 78; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1018; Chem. Centralbl. 1865 p. 894; Gewerbebl. für Hessen 1865 p. 226; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 203.

ungs- resp. Entleerungsöffnungen; auf die untere flache Ofensohle wird zunächst eine Lage Holz geschichtet, darauf Kokes, dann abwechselnd Cementziegel und Kokes bis der Ofen ca. 18 Zoll über den cylindrischen Theil gefüllt ist und zuletzt noch eine Lage Holz. Die Luft wird durch einige kleine Oeffnungen über der Sohle zugeführt. Beim Anheizen wird zunächst die obere, dann die untere Holzlage angezündet; hierauf werden die Beschickungsöffnungen vermauert, deren eiserne Thüren von Aussen geschlossen und nun der Zug mittelst des obern Schiebers so regulirt, dass das Material ganz allmälig ins Glühen kommt. Je mehr Kalk im Verhältniss zum Thon der Cement enthält, desto leichter geht die Aufschliessung beim Brennen vor sich, desto weniger aber hat der Cement die Eigenschaft im Wasser zu erhärten. Die ganze Operation des Brennens dauert ca. 3 Tage, worauf die Oefen in 8 Tagen allmälig abkühlen. Die zerbröckelte Cementmasse wird herausgezogen, mit Hämmern zerschlagen und zwischen canellirten Walzen oder in eisernen sogenannten Brechkasten zerdrückt, deren Boden ein starker Rost bildet und in denen sich eine Walze mit schraubenförmig herumgewundenen Messern dreht. Die weitere Verarbeitung geschieht auf 4 Mahlgängen mit französischen Steinen, in denen die Steinstücke nicht mit Gyps sondern mit Cement verbunden sind. Aus den Mahlgängen fällt das feine Cementpulver direct in die Packfässer, die durch eine mechanische Vorrichtung fortwährend geschüttelt werden, so dass eine feste Verpackung hergestellt wird; das Verstäuben wird durch einen Ledersack verhütet. Zu einer täglichen Produktion von 80 Ctr. Cement sind 200 Arbeiter nöthig. Als Eigenschaften eines guten Cement hebt Grüneberg noch hervor, dass ein solcher in Berührung mit Wasser sich nicht stark erhitzen dürfe, weil dies von Ueberschuss an Kalk zeugen würde, und ferner müsse derselbe mit 2 Th. Sand gemischt innerhalb 3 Stunden gebunden sein. Ein geringer Zusatz von Soda zu dem Cement vor dem Brennen beschleunige die Erhärtung desselben bedeutend, so dass man es in der Hand habe, den Cement in beliebigen Zeiträumen erhärten zu lassen; ein zu schnelles Erhärten erschwere jedoch die Anwendung.

A. Saulich[1]) liess sich sein in der Fabrik zu Perlmoos in Tyrol[2]) angewendetes Verfahren der Portlandcementfabrikation (in Bayern) patentiren, welches im Brennen des natürlich vorkommenden Kalkmergels in eigenthümlich construirten Oefen besteht.

1) A. Saulich, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 274.
2) Jahresbericht 1864 p. 262.

H. Mangon[1]) beschreibt die Darstellung des Scott'schen Kalk-Cementes[2]), die im wesentlichen darauf hinausläuft, dass über rothglühenden Kalk ein Strom schwefliger Säure geleitet wird, wobei letztere Säure aufschliessend auf die dem Kalk beigemengten Thone wirkt und den Kalk in hydraulischen überführt.

W. Wallace[3]) untersuchte verschiedene Sorten antiker Mörtel aus Aegypten, Griechenland, Italien und Cypern, welche 1600 bis über 3000 Jahre alt sind.

α) *Aegyptischer Mörtel.* Von der grossen Cheops-Pyramide wurden zwei Mörtelsorten untersucht, deren eine (a) von der innern Kammer und deren andere (b) von der Aussenseite entnommen war. Es ergab

	a.	b.
wasserhaltigen schwefelsauren Kalk	81,50	82,89
kohlensauren Kalk (CO_2 berechnet)	9,47	9,80
kohlensaure Magnesia	0,59	0,79
Eisenoxyd	0,25	0,21
Thonerde	2,41	3,00
Kieselsäure	5,30	4,30
	99,52	100,99

Beide Proben liessen keinen Sand erkennen, die Kieselsäure war offenbar mit der Thonerde verbunden. Der Gyps war wahrscheinlich zum Theil gebrannt und dann mit gebranntem Kalk, gemahlenem Kalkstein oder Mergel und grob gepulvertem Gyps versetzt worden, welcher letztere, ähnlich wie der Sand bei unseren Mörteln, übermässiges Zusammenziehen beim Trocknen verhindern sollte. Der wirklich gefundene Wassergehalt betrug 16,66 und 17,38 Proc.

β) *Phönicischer Mörtel* von Cypern. Eine Sorte (c) Mörtel von einer Tempelruine bei Larnaca erklärt Wallace als eine der besten, die er je gesehen. Dieselbe ist ausserordentlich hart und fest und scheint aus einem Gemisch von gebranntem Kalk, scharfem Sand und Seesand dargestellt zu sein. Sie enthielt 0,52 Proc. in Salzsäure lösliche Kieselsäure. Eine andere Sorte (d) ist ein Cement, der zum Dichten von jetzt 10 Fuss unter dem Boden liegenden thönernen, mit Schnauzen zusammengestossenen Wasserröhren von 11 Zoll Durchmesser bei Larnaca diente, ist sehr hart und ganz weiss. In beiden

1) H. Mangon, Bullet. de la société d'encouragement 1864 p. 589; Dingl. Journ. CLXXV p. 292; Polyt. Centralbl. 1865 p. 954; Chem. Centralbl. 1865 p. 720; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 164.

2) Jahresbericht 1863 p. 429.

3) W. Wallace, Chemic. News 1865, April Nr. 281; Dingl. Journ. CLXXVII p. 372; Chem. Centralbl. 1865 p. 939; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 194.

Sorten dieses phönic. Mörtels hat sich der Kalk fast vollständig mit der Kohlensäure verbunden.

	c.	d.
Kalk	26,40	51,58
Magnesia	0,97	0,70
Schwefelsäure	0,21	0,82
Kohlensäure	20,23	40,60
Eisenoxyd	0,99	—
Thonerde	2,16	0,40
Kieselsäure und feiner Sand	16,20	0,96
grober Sand	3,37	—
kleine Steine	28,63	—
organische Stoffe	0,56	0,24
Wasser	0,54	3,09
	100,26	98,39

γ) *Altgriechischer Mörtel.* Die erste Sorte (e) von der Pnyx in Athen ist stets der Luft ausgesetzt gewesen, sehr hart und gräulich weiss; die andere Sorte (f) ist aus dem Innern eines alten Tempels in einer Höhle im Pentelikon bei Athen, der Luft nicht ausgesetzt gewesen, milchweiss und mässig hart. Es ergab

	e.	f.
Kalk	45,70	49,65
Magnesia	1,00	1,09
Schwefelsäure	—	1,04
Kohlensäure	37,00	38,33
Eisenoxyd	0,92	0,82
Thonerde	2,64	0,98
Kieselsäure und Sand	12,06	3,90
Wasser	0,36	3,07
	99,68	98,88

Bei e sind der Kalk und die Magnesia vollständig mit Kohlensäure verbunden, bei f beinahe, aber noch nicht ganz.

δ) *Altrömische Mörtel* unterscheiden sich von den bis jetzt erwähnten dadurch, dass sie durch Zusatz von Puzzolan, nicht Sand, zu gebranntem Kalk dargestellt sind. Die erste Probe (g) von Hadrian's Villa in Tivoli bei Rom ist ziemlich hart und fest und fast dunkelgrau; die zweite Sorte (h) von der innern Seite einer Mauer in Pompeji ist hart, röthlich und auf der einen Seite offenbar der Einwirkung von heissem vulcanischen Schlamm ausgesetzt gewesen; die dritte (i) röthlich braun, ist von dem Dache Latinischer Gräber bei Rom, die vierte (l) von einem Mosaik in den Bädern Caracalla's in Rom. Sie waren hart und fest und enthielten eine merkbare Menge in Salzsäure lösliche Kieselsäure; i und l wurden wegen Mangel an Material nicht vollständig analysirt.

	g.	h.	i.	l.
Kalk	15,30	29,88	19,71	25,19
Magnesia	0,30	0,25	0,71	0,90
Kali	1,01	3,40	nicht bestimmt	
Natron	2,12	3,49	„	„
Kohlensäure	11,80	23,80	13,61	17,97
Eisenoxyd	4,92	2,32	1,23	3,67
Thonerde	14,70	2,86	16,39	10,64
Kieselsäure u. Sand	41,10	33,36	36,26	30,24
Organische Stoffe	2,28	1,50	—	2,48
Wasser	5,20	1,00	8,20	5,50
	98,73	101,86		

Wallace macht noch darauf aufmerksam, dass nach diesen Untersuchungen der Kalk sich vollständig mit Kohlensäure verbindet und sich nicht, wie mehrfach angenommen worden ist, in das halbkohlensaure Salz ($CaO,CO_2 + CaO,HO$) verwandelt; dass sich, wenn der Mörtel der freien Luft ausgesetzt ist, Silicate bilden, die jedenfalls zur Vergrösserung der Härte beitragen, sowie dass diejenigen Mörtel die härtesten sind, die lange unter der Erde gelegen haben. Der härteste und festeste Mörtel ist der von dem phönic. Tempel, welcher wahrscheinlich der älteste von allen ist.

Gyps.

Der von Dumesnil construirte Gypsbrennofen, dessen mit Abbildungen versehene Beschreibung die Runde durch die französischen und deutschen Journale [1]) macht, ist genau der nämliche, der bereits im Jahre 1856 [2]) beschrieben worden ist.

Wiederhold [3]) empfiehlt das Petroleum zum Enkaustiren von Gypsgegenständen [4]). Man löst 1—2 Th. Stearinsäure in 10 Th. Petroleumäther bei gelinder Wärme und tränkt damit die Gypsgegenstände. Nach dem Verdunsten des Petroleums werden die Gegenstände leicht abgerieben, um ihnen einen angenehm glänzenden Ton zu ertheilen.

---

1) Dumesnil, Génie industriel 1864 Dec. p. 315; Dingl. Journ. CLXXV p. 206.

2) Jahresbericht 1856 p. 145. (Vergl. ferner Wagner, Chem. Technologie, 6. Aufl. Leipzig 1866 p. 308.)

3) Wiederhold, Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1865 Nr. 37 p. 605.

4) Vergl. auch Notizen über denselben Gegenstand in Dingl. Journ. CLXXVIII p. 246; Jacobsen's chem. techn. Repert. 1865 Bd. I; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1222; Chem. Centralbl. 1865 p. 1054; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 165 und 428.

Zum Härten von Gypsgüssen[1]), um deren Abwaschen zu ermöglichen, sind schon vielfache Methoden vorgeschlagen worden, so die Anwendung von Borax, Fetten, Stearinsäure und Paraffin, Alaun, Leim, Wasserglas, von denen aber keine dem Zwecke vollständig entsprach. Neuerdings nun veröffentlichen der Bildhauer Knaur und Prof. W. Knop[2]) in Leipzig nach langjährigen Versuchen ein Verfahren, durch welches jedem fertigen Gypskörper eine ziemlich harte Oberfläche ertheilt, demselben die Porosität so weit benommen werden kann, dass ein auf die Oberfläche gebrachter Wassertropfen stehen bleibt und endlich der Gegenstand, ohne Gefahr angegriffen zu werden, mit einem mit Wasser getränkten Schwamm von Staub und Schmutz gereinigt werden kann. Das Verfahren beruht auf der Anwendung eines Gemisches von Kaliwasserglas mit einer Eiweisssubstanz, welche letztere mit Kalk einen harten festen Kitt bildet, der durch das Wasserglas noch fester wird. Die nöthigen Flüssigkeiten sind: 1. syrupdicke Wasserglaslösung, 2. eine Lösung von 1 Th. Aetzkali in 5 Th. Wasser, die in einem gut verschlossenen Gefässe aufzubewahren ist, 3. geronnene Milch, erhalten, indem man einige Kannen Kuhmilch einige Tage lang an der Luft stehen lässt, bis der Rahm sich vollständig an der Oberfläche gesammelt hat, und diesen vollständig entfernt, 4. ganz klares Kalkwasser. Zur Verwendung schüttelt man die geronnene Milch einige Zeit für sich und giesst dann eine beliebige Menge in ein Glas, setzt tropfenweise unter starkem Rühren oder Mischen mit einem Pinsel so viel Aetzkalilösung zu, bis aller Käsestoff wieder gelöst ist und die Mischung eine flockenlose trübe, aber ungefärbte Flüssigkeit bildet, die man noch mit etwa einem Viertel der Kaliwasserglaslösung versetzt. Diese Mischung, die man unmittelbar vor dem Gebrauche bereitet, wird auf den Gypskörper mittelst sorgfältigst gereinigter Pinsel von Schweinsborsten rasch von oben nach unten aufgetragen; man lässt den Gegenstand einen oder mehrere Tage trocknen und wiederholt das Verfahren so oft, bis die Oberfläche die gewünschte Beschaffenheit zeigt; die übrig bleibende Flüssigkeit muss, da sie bald unbrauchbar wird, weggegossen werden. Schwarze Stellen, die häufig unmittelbar nach dem Auftragen der Härtemischung durch Wechselwirkung des in Gyps enthaltenen Eisens und des bei Einwirkung des Alkali auf den Käsestoff der Milch gebildeten Schwefelkalium auf der Figur entstehen, verschwinden während des Trocknens von selbst. Hat man einem Körper einen Anstrich mehr gegeben als gut war, oder war

---

1) Jahresbericht 1857 p. 168; 1859 p. 237.

2) Knaur und W. Knop, Dingl. Journ. CLXXVII p. 486; Fürther Gewerbezeit. 1865 p. 87; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 355; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1348; Chem. Centralbl. 1865 p. 923; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866 p. 109.

die Härteflüssigkeit fehlerhaft bereitet, so wäscht man ihn mittelst eines Schwammes mit dem Kalkwasser, mit dem die nicht tief in die Poren des Gypses eingedrungene Härteflüssigkeit zu käseartigen, leicht abwaschbaren Flocken gerinnt; nach dem Abwaschen wird der Gypskörper wieder weiss und kann nochmals sorgfältiger gehärtet werden. Versuche, den Gyps gleich in Masse zu härten, indem man die Härteflüssigkeit beim Anrühren des Gypses dem dazu erforderlichen Wasser beimischte, haben kein brauchbares Resultat ergeben.

Kupferpräparate.

H. Stähler[1]) beschreibt eine Kupfer- und Eisenvitriolsiederei zu Ducktown in Ost-Tennessee (Nordamerika). Es sei auf die Abhandlung verwiesen.

C. Saintpierre[2]) giebt bei Gelegenheit der Schilderung der hauptsächlichsten Industriezweige des südlichen Frankreichs eine ausführliche Beschreibung der Grünspanfabrikation. Indem wir auf die Abhandlung verweisen, führen wir nur einige Thatsachen an, die sich auf die Statistik dieses Gewerbzweiges beziehen: 3 Scheffel (*muids*) Weintrester (welche 2100 Liter Wein geliefert hatten) mit der erforderlichen Menge Kupfer zusammengebracht, ergaben 41 Kilogrm. feuchten Grünspan, entsprechend 27 Kilogrm. trockner verkäuflicher Waare und 20,5 Kilogrm. scharf getrockneten Grünspan (*verdet extrasec*). Diese 41 Kilogrm. feuchten Grünspans haben 8,6 Kilogrm. Kupfer aufgenommen. Die Arbeiten in den Grünspanfabriken werden ausschliesslich durch Weiber besorgt, von denen jede wöchentlich 60 Kilogrm. feuchten Grünspans, mithin im Jahre 3000 Kilogrm. liefert.

W. Casselmann[3]) stellt eine schöne arsenfreie grüne Kupferfarbe auf folgende Weise dar. Vermischt man eine siedend heisse Lösung von Kupfervitriol mit einer siedend heissen Lösung von essigsaurem Kali oder Natron, so entsteht ein basisches Kupferoxydsalz von der Formel $2(SO_3, 4CuO) + 7HO$ in reichlicher Menge; dasselbe ist in Wasser völlig unlöslich, anfangs von stockigem Ansehen, nimmt aber in kurzer Zeit eine fast körnige Beschaffenheit an und setzt sich dann leicht ab. Es ist hellgrün und zeigt getrocknet und gerieben ein solches Feuer, dass es nach dem Schweinfurter Grün entschieden die schönste der unlöslichen Kupferverbindungen bildet,

1) H. Stähler, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 249.
2) C. Saintpierre, Monit. scientif. 1865 p. 831.
3) W. Casselmann, Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 24; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 412; Chem. Centralbl. 1865 p. 1093; Polyt. Notizbl. 1865 p. 335; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 458.

weshalb nicht zu zweifeln ist, dass dasselbe als Farbe technische Verwendung finden wird.

Manganpräparate.

Graeger[1]) theilt eine vortheilhafte Methode der Bereitung von übermangansaurem Kali (als chemisches Präparat, *nicht* zu technischen Zwecken. d. Red.) mit. Bei allen früheren Vorschriften zur Darstellung dieses Präparates von Wöhler[2]), Gregory[3]) und Böttger[4]) bedient man sich des Braunsteins, eines Materials, welches in seiner Zusammensetzung grossen Schwankungen unterliegt. Hieraus ergiebt sich, dass auch jene Vorschriften nur relativ die richtigen Mengenverhältnisse der dabei in Anwendung kommenden Körper ausdrücken. Denn es dürfte nur selten gelingen, sich absolut reinen Pyrolusit zu verschaffen, wie andererseits es auch schwierig ist denselben zu einem unfühlbaren Pulver zu zerreiben. Diesen beiden Umständen ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass die Resultate bei der Bereitung des Chamäleons so sehr verschieden ausfallen. Der Verf. hat daher bei der Darstellung des übermangansauren Kalis schon längst den Braunstein ausgeschlossen und bedient sich statt seiner des sogenannten rothen Manganoxyds (Mn_2O_3) wie man es durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul erhält. Diese Verbindung gewinnt man gleichsam als Nebenprodukt bei der Chlorbereitung; man neutralisirt die in der Regel sehr saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, von welchem man so viel zusetzt, dass die Flüssigkeit farblos geworden, d. h. bis auch alles Eisen gefällt ist; es kommt hierbei nicht darauf an, ob man auch eine kleine Menge Mangan mit fälle; man filtrirt, wäscht aus und schlägt durch kohlensaures Natron das Mangan nieder. Hat man vorher die Flüssigkeit gehörig verdünnt, und wieder stark angesäuert, so fällt fast reines kohlensaures Manganoxydul, fast ohne allen Kalk und Magnesia nieder. Man lässt absitzen, giesst das Klare ab, und bringt den Niederschlag aufs Filter, wo man ihn vollständig auswäscht, trocknet und verwandelt ihn schliesslich durch Glühen in Mn_2O_3. Diess ist das Material zur Darstellung von übermangansaurem Kali; es ist von stets gleicher Zusammensetzung und befindet sich im Zustande feinster Zertheilung. Nach seiner, von reinem Pyrolusit (MnO_2) abweichenden Zusammensetzung, ändern sich auch die Verhältnisse der Wöhler'schen Vorschrift. Beim Zusammenschmelzen

---

1) Graeger. Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 169; Polyt. Centralblatt 1866 p. 137; Chem. Centralbl. 1866 p. 47.
2) Poggend. Annal. XXVII p. 626 (Gmelin II p. 662).
3) Annal. der Chemie und Pharm. XV p. 237.
4) Jahresbericht 1863 p. 356.

von Braunstein, chlorsaurem Kali und Aetzkali bildet sich hauptsächlich Mangansäure (MnO_3)

$$2(Mn_2O_3) + KO,ClO_5 + 4KO = 4(KO,MnO_3) + KCl$$

und hiernach richten sich die Verhältnisse. 1 Aeq. Mn_2O_3 giebt 2 Aeq. MnO_3, indem 1 Aeq. Mn_2O_3 noch 3 Aeq. Sauerstoff aufnimmt; diesen Sauerstoff hat das chlorsaure Kali zu liefern. Das es beim Glühen 6 Aeq. Sauerstoff ausgiebt, so kommt auf 1 Aeq. Mn_2O_3 $^1/_2$ Aeq. desselben; die entstehenden 2 Aeq. MnO_3 erfordern 2 Aeq. Kali oder Kalihydrat. Die Vorschrift würde daher, indem man die Aequivalente verdoppelt, sein:

		in genäherten Zahlen:
$2(Mn_2O_3)$	= 158,28	130 Thle.
KO,ClO_5	= 122,57	100 „
$4(KO,HO)$	= 224,46	184 „

Statt des Kalihydrats wendet man bequemer eine frisch bereitete Aetzkalilauge an, deren Gehalt man alkalimetrisch bestimmt hat; im übrigen verfährt man in bekannter Weise; man kocht die Lauge mit dem chlorsauren Kali rasch ein, während man das Manganoxyd, ein zartes, schwarzbraunes Pulver, innig beimengt, bringt auf dem Feuer (Spiritus- oder Gaslampe) zur Trockne, schmilzt und erhält das Ganze etwa eine Viertelstunde in schwachem Rothglühen. Nach dem Erkalten übergiesst man die Schmelze mit dem nöthigen Wasser bis zur Lösung, durch welche man alsdann anhaltend einen Strom von Kohlensäure leitet, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf weissem Fliesspapier einen rein rothen Fleck giebt. Man filtrirt durch gepulverten Marmor, der sich in einem Glastrichter befindet, wäscht aus und dampft die vereinigten Flüssigkeiten zur Krystallisation ab. Vom wesentlichsten Einfluss auf die Ausbeute an übermangansaurem Kali ist es bei jeder Darstellungsweise, dass das angewendete Kalihydrat möglichst kohlensäurefrei sei.

H. Schwarz[1]) giebt Notizen über die Beförderung der Oxydation gewisser Körper durch schwefelsauren Manganoxydul. Wie Harcourt (p. 233) beobachtet hat, geht eine wässerige Lösung von schwefliger Säure an der Luft rasch in Schwefelsäure über, wenn man etwas Manganvitriol zugesetzt hat. Oxalsäure wird durch Chromsäure in der Kälte nur langsam oder gar nicht oxydirt, sehr rasch aber durch Zusatz des Mangansalzes. Das übermangansaure Kali dient bekanntlich zur maassanalytischen Bestimmung der Oxalsäure; indem es dieselbe in saurer Lösung in Kohlensäure verwandelt, entfärbt es sich und liefert ein Manganoxydulsalz. Den Maassanalytikern ist nun bekannt, dass die ersten Tropfen der Lösung

1) H. Schwarz, Bresl. Gewerbebl. 1865 Nr. 27; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1023.

von übermangansaurem Kali sich sehr langsam entfärben, während später, wo sich etwas Manganoxydulsalz gebildet hat, die Entfärbung fast momentan erfolgt. Dem Oelfirniss setzt man sogenanntes Siccativ, d. h. borsaures Manganoxydul, zu; ebenso wirkt nach Jacobson ölsaures Manganoxydul, um ein rasches Trocknen zu bewirken. Das Trocknen des Leinölfirnisses beruht auf einer Oxydation, die also durch das Mangansalz sehr befördert wird. Vielleicht gelänge es auch, auf Grund dieser Erscheinungen die rasche Oxydation des Alkohols zu Essigsäure zu bewirken.

Rosenstiehl[1]) (in Strassburg) hat eine neue grüne Farbe, das Mangangrün (im Handel auch unter dem Namen Rosenstiehl-Grün oder *vert tiges de roses!* vorkommend) dargestellt, welche mangansaurer Baryt ist nach der Formel $3\ BaO + 2MnO_3$. Er erhält diese Verbindung durch schwaches Glühen eines befeuchteten Gemenges von 3—4 Th. Aetzbaryt (durch Glühen von salpetersaurem Baryt erhalten), 2 Th. salpetersauren Baryt und 0,5 Th. Mangansuperoxyd und Auswaschen der erkalteten gepulverten Masse mit wenig siedendem, dann mit kaltem Wasser. Sie erscheint als ein zartes smaragdgrünes Pulver, welches unter dem Mikroskope hexagonale Schuppen zeigt, die in Wasser unlöslich sind und darin suspendirt, ein eigenthümliches Schillern der Flüssigkeit zeigen. Verdünnte Säuren zersetzen die Verbindung sofort. Im feuchten Zustande ist sie an der Luft leicht zersetzbar, im trockenen dagegen ist sie sehr stabil und lässt sich mit Leim auf entchlortem Papier, mit Albumin auf Gewebe fixiren.

Auch L. Schad[2]) (in Cassel) (und zwar wie es scheint, früher als Rosenstiehl) stellt Mangangrün unter dem Namen „Casseler Grün“ durch Erhitzen eines innigen Gemisches eines Manganoxydes oder Oxydhydrates oder kohlensauren, salpetersauren oder sonstigen passenden Mangansalzes mit salpetersaurem Baryt dar[3]). Um das Schmelzen des Gemisches zu verhindern und ein gutes, gleichförmiges Produkt darzustellen, wird zuvor eine unwirksame Masse, wie Schwerspath oder Porcellanerde, zugesetzt. Passende Verhältnisse sind z. B. 14 Th. Manganoxyd, 80 Th. salpetersaurer Baryt und 6 Th. Schwerspath oder 24 Th. salpetersaures Manganoxydul, 46 Th. salpetersaurer

1) Rosenstiehl, Rapport sur le concours pour le prix Bonfils; par J. Nicklès, 1865 p. 6 et 18; Journ. de pharm. et de chim. XXXV p. 233; XLVI p. 344; Dingl. Journ. CLXXVII p. 409; Archiv der Pharm. CXXIII p. 146; Polyt. Notizbl. 1865 p. 264; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 368; Kurhessische Gewerbeblätter 1865 p. 719.

2) L. Schad, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 118.

3) C. Vogt liess sich 1864 ein ähnliches Verfahren für England patentiren.

Baryt und 30 Th. Schwerspath. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, bis die ganze Masse eine gleichförmige grüne Farbe angenommen hat und das Produkt unter Wasserzufluss fein gemahlen. Für die Beständigkeit desselben ist es wesentlich, dass eine gewisse Menge Gummi arabicum (circa 5 Proc.), Dextrin oder eine ähnliche Substanz dem feuchten Farbstoffe zugesetzt wird.

Bleipräparate.

Barreswil[1]) berichtet über ein neues Verfahren der Bleiweissfabrikation von Ozouf in St. Denis, welches als eine Modifikation des seiner Zeit von Thénard angewendeten zu betrachten ist. Das Wesentliche der neuen Methode besteht a) in einer besondern Art der Bleiweissfällung, wozu *reine* Kohlensäure gehört; b) in der Erzielung eines Produktes, welches dem bekanntlich trefflich deckenden, nach der holländisch-deutschen Methode bereiteten Bleiweiss gleich zusammengesetzt ist. Das reine Kohlensäuregas wird nach der früher beschriebenen Methode[2]) dargestellt. Das neue Verfahren der Bleiweissfabrikation erfordert die gewöhnlich angewendeten Präparate, deren Darstellung nichts Besonderes darbietet. Im Beginne der Campagne wird das essigsaure Bleioxyd mittelst Essigsäure, dann aber regelmässig mittelst des regenerirten neutralen essigsauren Bleioxydes bereitet. Die nicht zu vermeidenden Verluste werden durch Zusatz von frischer Essigsäure ausgeglichen. Ozouf stellt, wenigstens bis jetzt, nicht wie andere Bleiweissfabrikanten Mennige dar; er wird sich aber wohl später dazu entschliessen müssen, um Massicot (gelbes Bleioxyd) zu erhalten, weil die Glätte, welche er derzeit anwendet, seit der Einführung des Pattinsonirens beim Entsilbern des Werkbleies immer seltener und schwieriger zu beziehen ist. Der einsichtsvolle Fabrikant beabsichtigt zu dem angedeuteten Zwecke altes Blei zu benutzen; gelingt ihm dies, so erweist er der Industrie einen sehr wichtigen Dienst mehr. Wichtig ist die Art, in welcher bei der Bereitung des basisch-essigsauren Bleioxyds die Entleerung der Glättefässer so geschieht, dass die Arbeiter nicht im mindesten durch den so gefährlichen Glättestaub belästigt werden; die Fässer werden nämlich nur unter hydraulischem Schlusse geöffnet.

Die *Fällung des Bleiweisses* ist die interessanteste Operation bei dem ganzen Verfahren. Das basische Bleisalz wird in ein mit dem Gasometer in Verbindung stehendes cylindrisches Gefäss gebracht, in

---

1) Bulletin de la société d'encouragement 1865 Mars p. 129—138; Dingl. Journ. CLXXVII p. 220.

2) Jahresbericht 1865 p. 267.

welchem die Flüssigkeit mittelst eines Schaufelrührers umgerührt wird. Die Absorption des Gases beginnt sogleich und geht ausserordentlich rasch von Statten. Man kann den Gang der Operation Schritt für Schritt verfolgen, indem man eine Scala beobachtet, an welcher eine kleine, mit einem Zeiger verbundene Schnur sich bewegt; in dem Grade, als das Gasometer sinkt, rückt dieser Zeiger aufwärts, so dass man sich in jedem Augenblicke von dem Verbrauche an Kohlensäure überzeugen kann und — was Ozouf mit Recht als einen wesentlichen Vorzug seines Verfahrens hervorhebt — fortwährend im Stande ist, die Kohlensäure in äquivalenter Menge der angewendeten, ihrem Volum und ihrem Concentrationsgrade nach bestimmten Lösung von basisch-essigsaurem Blei zuzuführen. Ist die Lösung vollständig ausgefällt, so wird die trübe Flüssigkeit in einen Bottich geleitet, in welchem sie sich selbst überlassen und dann decantirt wird; nachdem das Bleiweiss sich vollständig abgesetzt hat, wird das regenerirte (neutrale) essigsaure Bleioxyd wieder mit Bleiglätte in Berührung gebracht, wie es in der Fabrik zu Clichy (bei Paris) üblich ist. Das decantirte Bleiweiss wird nun zunächst mit Wasser ausgewaschen, welches nach Ozouf vorher durch etwas essigsaures Bleioxyd gereinigt wird. Das Auswaschen wird mehrfach wiederholt, und bei dem letzten Male wird das im Waschwasser enthaltene essigsaure Bleioxyd mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen. Dass die erforderliche Menge dieses Salzes angewandt wurde, erkennt man mit hinlänglicher Genauigkeit, indem man einer geringen Menge des decantirten Bleiweisses einen Tropfen Jodkalium zusetzt; wird dadurch keine Färbung des Bleiweisses mehr hervorgebracht, so ist genug Soda vorhanden. Ozouf hebt den günstigen Einfluss dieser Anwendung von kohlensaurem Natron besonders hervor, indem er der Ansicht ist, dass sein Bleiweiss dadurch besser wird und dass die Operation ohne dieses Verfahren ungesund ist. Jedenfalls wird dadurch der allerdings nicht zu unterschätzende Vortheil erreicht, dass nur ganz bleifreies Wasser abfliesst. Nach der (sehr gerechtfertigten) Ansicht des Berichterstatters dürfte indessen diese Vorsichtsmaassregel bezüglich der *Qualität des Produktes* nicht von grosser Bedeutung sein, insofern das holländische Bleiweis meistens noch etwas essigsaures Bleioxyd enthält und doch als Typus dieses Präparates gelten muss.

Das durch Decantiren ausgewaschene Bleiweiss wird zum Abtropfen auf Horden gebracht, die mit Leinwandsäcken überdeckt sind; dann kommt es unter die Presse und schliesslich in die Trockenräume. Bei dieser ganzen Reihe von Operationen, welche sorgfältig in grossen, wohlgelüfteten Räumen ausgeführt werden, sind die Arbeiter der Berührung mit dem Bleiweiss immer noch zu sehr ausgesetzt und jedenfalls wird Ozouf bald geeignete Mittel finden, diesen Theil der Arbeit in einer den hygienischen Rücksichten auf die Arbeiter möglichst

entsprechenden Weise abzuändern. — Bereits hat er versucht, eine gewisse Menge des von ihm fabricirten Bleiweisses als feuchten Teig mit Oel klar mahlen zu lassen. Diese Operation ist sehr leicht auszuführen; das Oel verdrängt das Wasser in auffallender Weise; das auf diese Art gemahlene Produkt hat jedoch noch nicht den gewünschten Grad von Vollkommenheit, und es müssen noch neue Kunstgriffe ersonnen werden, um das Wasser *vollständig* zu entfernen, indem eine sehr geringe Menge desselben in der Masse in Form einer Art Emulsion zurückbleibt. Das in der Fabrik dargestellte Bleiweiss wird zum grösseren Theile vor dem Mahlen oder Zerreiben getrocknet; sobald es aus dem Trockenraum kommt, wird es gemahlen, durchgebeutelt, in Fässer verpackt etc. — Ein einziger Arbeiter bedient einen selbstthätigen Apparat, indem er weiter nichts zu thun hat, als das auf Platten aus dem Trockenraume kommende Bleiweiss in die an einer endlosen Kette befindlichen Eimer zu legen, durch welche es der Mühle zugeführt wird. Nachdem es gemahlen und gebeutelt worden, wird es durch eine archimedische Schraube einem Fasse zugeführt und in demselben mittelst eines sehr sinnreichen Mechanismus regelmässig vertheilt und eingedrückt; sobald das Gebinde gefüllt ist, zeigt dies der Ton einer Schelle an. Der diesen letzteren Theil der Fabrikation besorgende Arbeiter ist den Wirkungen des Bleiweissstaubes etwas mehr ausgesetzt als die übrigen; er trägt indessen eine Maske und wird, wenn die Fabrikation erst ganz vollständig organisirt ist, noch mehr geschützt sein, soweit dies überhaupt möglich ist. Dennoch bleibt es immer sehr wünschenswerth, dass das Mahlen des weichen Bleiweissteiges mit Oel noch weiter vervollkommnet werde, damit das Trocknen des Präparates ganz wegfallen kann.

In der Ozouf'schen Fabrik sind in Hinsicht auf Hygiene die umfassendsten Vorsichtsmaassregeln getroffen, es sind Waschtische vorhanden und schwarze Seife steht Jedermann in genügender Menge zur Verfügung. Auch die Einrichtung von Bädern in der Fabrik ist bereits beschlossen. Die ehrenwerthen Besitzer derselben beabsichtigen überdies eine doppelte Kleiderkammer einzurichten, deren eine für die Arbeitsanzüge bestimmt ist, während die andere zur Aufbewahrung der zum Tragen ausserhalb der Fabrik bestimmten Kleidungsstücke dienen soll. Diese, in einer belgischen Fabrik angewendete Maassregel hat den günstigsten Erfolg gehabt.

Der Berichterstatter hat bereits hervorgehoben, dass Ozouf hauptsächlich einen Punkt seiner Fabrikationsmethode hervorhebt, den er mit Recht für den wichtigsten hält: dass nämlich die Kohlensäure in einem dem Volum und der Zusammensetzung des angewendeten essigsauren Bleioxyds entsprechenden Verhältnisse zugeleitet werden kann, so dass sich also Bleiweiss von jeder gewünschten Zusammen-

setzung darstellen lässt. Ozouf zieht es vor, seinem Produkt die Zusammensetzung des holländischen Bleiweisses zu geben.

Die Analyse einer Probe seines Produkts ergab folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	12,576
Wasser	1,992
Bleioxyd	85,432
	100,000

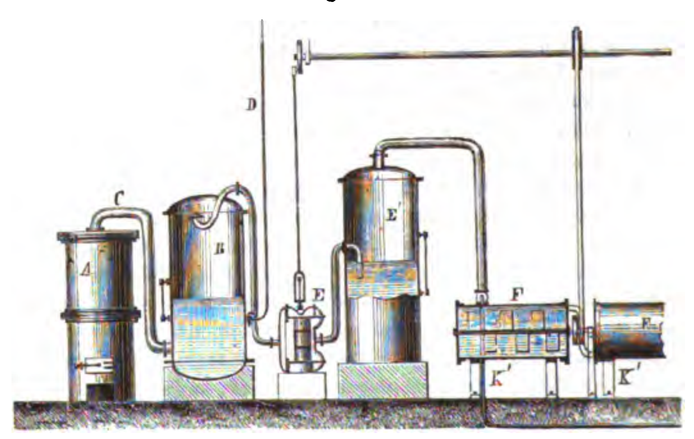
Gutes holländisches Bleiweiss giebt ganz ähnliche Resultate; diese Zahlen führen zu der Formel $3(PbO, CO_2) + PbO, HO$. Diese Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des Ozouf'schen Präparats mit derjenigen des holländischen Bleiweisses spricht in hohem Grade zu Gunsten der Qualität des ersteren. Der Berichterstatter macht hier darauf aufmerksam, dass diejenigen Bleiweissfabrikanten, welche nach Thénard's Verfahren arbeiten, mit geringen Abänderungen ihres Verfahrens ein Präparat von derselben Zusammensetzung darstellen könnten. Man kann ihnen dazu nur dringend rathen. Es ist Thatsache, dass während ein Bleiweiss, dessen Zusammensetzung sich derjenigen des neutralen kohlensauren Bleioxydes nähert, eine bessere Ausbeute dem Gewichte nach giebt, dasselbe keineswegs eben so gute Resultate bei seiner Anwendung in Bezug auf Oelverbrauch und Deckvermögen liefert, wie das basische Salz, dem das holländische Bleiweiss entspricht. Auf jeden Fall gebührt Ozouf die Anerkennung seiner Bemühungen um die Vervollkommnung der Bleiweissfabrikation, indem sein Verfahren zur Darstellung reiner Kohlensäure als eine durchaus neue, auf die glücklichste Weise realisirte technische Verwerthung der von der Wissenschaft gebotenen Daten ist, indem ferner die Fällungsart des Bleiweisses eine genaue Bestimmung und Abmessung der anzuwendenden Mengen von Rohstoffen zulässt; endlich wegen der zweckmässigen Einrichtung seiner Fabrik und des rationellen Strebens, bei den verschiedenen Operationen eine möglichst beschränkte Verwendung von Menschenkräften und möglichst grosse Salubrität der Arbeit zu erreichen.

In den Abbildungen sind die Apparate in der Reihenfolge neben einander gestellt, in welcher die verschiedenen Operationen auf einander folgen. Fig. 14, 15 und 16 geben eine Seitenansicht, zum Theil im Durchschnitt, von den verschiedenen Apparaten. Die Art und Weise der Darstellung der Kohlensäure wird durch Fig. 14 und 15 versinnlicht. *A* ist der Ofen, in welchem die Kohle zur Erzeugung der Kohlensäure verbrannt wird; derselbe ist aus feuerfesten Backsteinen construirt und mit einem Mantel von Eisenblech umgeben. Zur Erzeugung einer möglichst grossen Menge Kohlensäure ist die umsichtige Beschickung dieses Ofens mit einer zu

dem Volum der in denselben einströmenden Luft in richtigem Verhältnisse stehenden Brennmaterialmenge nothwendig. *B* cylindrische Kühlvorrichtung mit beständig sich erneuerndem Wasser, in welcher die im Ofen *A* entwickelten Gase abgekühlt und gleichzeitig gewaschen werden. *C* Rohr, durch welches die Gase aus *A* in den Kühlcylinder *B* geleitet werden. *D* Rohr zum Speisen des Kühlcylinders *B* mit kaltem Wasser. *E* Luftpumpe, mittelst deren die gewaschenen Gase angesogen und durch ein Rohr in den Recipienten *E'* gepresst werden; der Cylinder dieser Pumpe muss eine solche Capacität haben, dass dem Ofen die zur Erzeugung des Maximums von Kohlensäure erforderliche Luftmenge zugeführt wird. *E'* cylindrischer Recipient zur Aufnahme der abge-

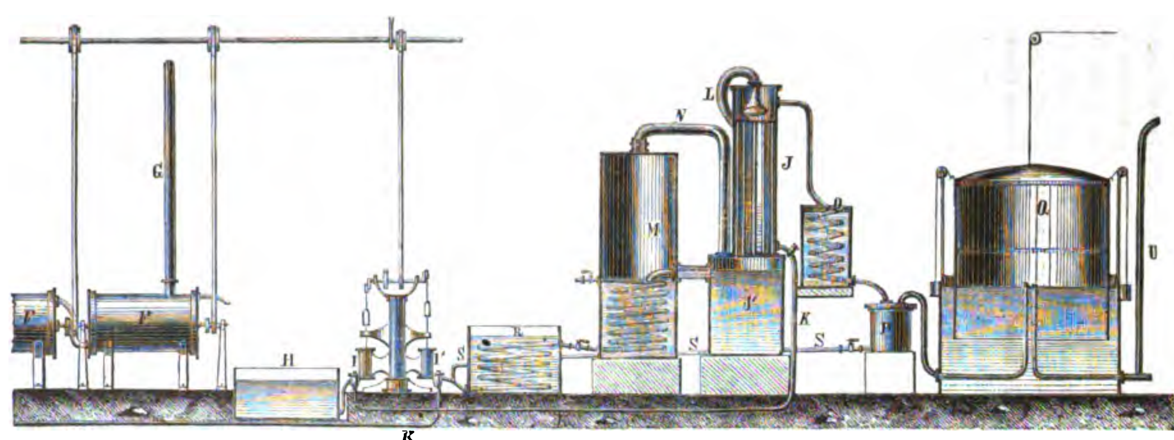


Fig. 14.



kühlten und gewaschenen Gase vor ihrem Eintritt in den liegenden Cylinder *F*; dieser Recipient *E'* kann die von mehreren Druckpumpen gleichzeitig gelieferten Gase aufnehmen und dient auch zur Aufnahme des durch die Gase aus dem Kühlcylinder *B* mitgerissenen Wassers. *F*, *F* liegende Cylinder aus Schwarzblech, eine kalte Lösung von kohlensaurem Natron von 9° Baumé enthaltend, welche zur Absorption der in dem aus *E'* eintretenden Gasgemisch enthaltenen Kohlensäure bestimmt ist. Diese Cylinder sind durch gekrümmte Röhren so mit einander verbunden, dass der obere Theil des einen mit dem unteren Theile des nächst folgenden communicirt; sie sind ausserdem, wie der erste, in der Zeichnung im Durchschnitt dargestellte Cylinder zeigt, mit Flügel- oder Schaufelrührern versehen, deren Axe mittelst Riemen, die über Scheiben an einer unter der Decke des Raumes liegenden Welle laufen, bewegt werden. *G* Rohr, auf dem letzten Cylinder *F*

Fig. 15.



angebracht, durch welches die von der Sodalösung nicht absorbirten Gase in die Luft entweichen. *H* hölzerner Bottich zur Aufnahme der Lösung von Natronbicarbonat, welche in denselben gelangt, nachdem sie durch sämmtliche Sättigungscylinder hindurchgezogen ist. *I*, *I'* Zwillingspumpe, deren Cylinder abwechselnd functioniren. Die eine *I* dieser Pumpen saugt die Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron aus dem Trog *H* und drückt sie in den Röhrencylinder *J*; die andere *I'* presst diese Lösung, nachdem sie basisch geworden, d. h. nachdem sie durch Erhitzen auf 100° C. ihren Ueberschuss an Kohlensäure (1 Aequivalent) abgegeben hat, in den ersten Sättigungscylinder *F* zurück. *J* Röhrencylinder, der auf einem Cylinder *J'* von grösserem Durchmesser steht, mit welchem er nur durch seine verticalen Röhren communicirt. *K* Druckrohr der Pumpe *I*, welches die Bicarbonatlösung zwischen

die Röhren des Cylinders *J* schafft. *K'* Druckrohr der Pumpe *I'*, welches die wieder alkalisch gewordene Lösung in den ersten liegenden Cylinder *F* zurückführt. *L* gebogenes Rohr, welches ausserhalb des Cylinders *J* angebracht und an seinem oberen Ende, das in den Cylinder hineinreicht, mit einer Brause versehen ist. Die durch das Druckrohr *K* zwischen die Röhren des Cylinders *J* geführte Bicarbonatlösung gelangt nach und nach in das Rohr *L* und durch dessen Brause als feiner Regen in die erwähnten Röhren, sodann in den weiteren Cylinder *J'*. *M* Recipient (*vase séparateur*), welches unten mit dem Cylinder *J'* communicirt und ein Schlangenrohr enthält, worin man einen Dampfstrom circuliren lässt, durch welchen die Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron, indem sie aus *J'* in *M* tritt, auf 100° C. erhitzt wird, so dass sie sich zersetzt und ihren Ueberschuss an Kohlensäure, nebst Wasserdampf, abgiebt, die zum oberen Theile des Recipienten aufsteigen und von hier in das Rohr *N* treten. *N* Verbindungsrohr zwischen dem oberen Theile des Separirgefässes und des Cylinders *J'*, um die Kohlensäure und den Wasserdampf in den letzteren zu leiten, welche dann in den Röhren des Cylinders *J* aufsteigen und durch die Berührung mit dem ihnen entgegentretenden Regen von Bicarbonatlösung abgekühlt werden. *O* Schlangenrohr, welches äusserlich mittelst eines Stromes kalten Wassers kühl erhalten wird und die aus dem Cylinder *J* heraustretende, durch den Regen bereits mehr oder minder abgekühlte Kohlensäure aufnimmt, so dass diese vollständig erkaltet, während die ihr beigemischten Wasserdämpfe sich condensiren. *P* kleine cylindrische Vorlage, welche die in *O* vollständig abgekühlte Kohlensäure und das condensirte Wasser aufnimmt. *Q* Gasometer, zur Aufbewahrung der aus *P* austretenden Kohlensäure. *R* Schlangenrohr, welches in einem mit kaltem Wasser gefüllten Bottich zwischen der Pumpe *I'* und dem Separirgefässe *M* angebracht ist und mit dem unteren Theile des letzteren in Verbindung steht. In diesem Schlangenrohr kühlt sich die Sodalösung, nachdem sie 1 Aequiv. Kohlensäure abgegeben hat, vollständig ab, und wird dann, wie schon bemerkt, durch die Pumpe *I'* und das Rohr *K'* in den ersten Sättigungscylinder der *F* zurückgepresst. *S* ist das Verbindungsrohr zwischen dem kleinen cylindrischen Recipienten *P* und dem Saugrohre der Pumpe *I'*; der Zweck desselben ist, der wieder alkalisch gewordenen Lösung von kohlensaurem Natron das verlorene condensirte Wasser zuzuführen, so dass diese Lösung immer dasselbe specifische Gewicht behält.

Zur eigentlichen Bleiweissdarstellung dient der durch Fig. 16 versinnlichte Apparat. *T* ist ein geschlossener Cylinder, in welchem das basisch-essigsaure Bleioxyd durch das Kohlensäuregas zersetzt wird; derselbe ist im Inneren mit einem Flügel- oder Schaufelrührer versehen, dessen horizontale Axe durch einen über die liegende

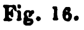


Fig. 16.

Welle gehenden Treibriemen in Bewegung gesetzt wird. *U* ist ein Leitungsrohr, durch welches die Kohlensäure aus dem Gasometer *Q* dem Cylinder *T* zugeführt wird. *V* eine Pumpe, welche die Lösung des basisch-essigsauren Bleioxyds in den Cylinder *T* pumpt. *W* ein Rohr, welches die von der Pumpe *V* angesogene Bleilösung in den Cylinder *T* leitet. *X* ist ein hölzerner, innen mit wasserdichtem Zeuge überkleideter Bottich zur Aufnahme des durch die Fällung des Bleiweisses regenerirten neutralen essigsauren Bleioxydes und der Bleiglätte, welche demselben zugesetzt wird, um es wieder in basisches Salz zu verwandeln. *Y* ist eine im Bottich *X* angebrachte, mit einer Schnecke versehene verticale Welle von verkupfertem Eisen, durch deren Rotiren die Einwirkung des neutralen essigsauren Bleioxyds auf die Glätte befördert wird; diese Welle wird durch zwei Winkelräder und einen über die liegende Hauptwelle

gehenden Riemen in Bewegung gesetzt. *b* ist ein hölzerner Bottich zur Aufnahme des im Cylinder *T* entstandenen Produktes, nämlich der Lösung des regenerirten neutralen essigsauren Bleioxyds und des niedergeschlagenen Bleiweisses. In diesem Bottich rotiren mehrere, an eine stehende Welle von verkupfertem Eisen befestigte Rechen, welche auf dieselbe Weise bewegt werden wie die Flügelwelle *Y*. *c* Rohr, durch welches die Lösung des regenerirten essigsauren Bleioxyds aus dem Bottich *b* in den Bottich *X* zurückgeführt wird. *d* ist eine an der anderen Seite des Gerüstes der Pumpe *V* angebrachte Pumpe, welche das regenerirte Essigsäuresalz durch das Rohr *c* ansaugt; beide Pumpen werden durch denselben Riemen bewegt. Ein zweiter Holzbottich (in der Abbildung weggelassen), eben so wie *b* mit Rechen versehen, nimmt das aus *b* nach einmaligem Auswaschen austretende Bleiweiss auf. In diesem Bottich wird das Bleiweiss nochmals ausgewaschen und zur Entfernung der letzten Spuren von Essigsäuresalz, welche ihm noch anhaften, mit kohlensaurem Natron behandelt.

Die Abbildung zeigt ferner eine von Ozouf zum continuirlichen Trocknen des Bleiweisses mit gutem Erfolge versuchte Einrichtung, durch welche das Atropfenlassen desselben in Säcken, die Behandlung desselben unter der hydraulischen Presse, ein längeres Verweilen desselben im Trockenraume und das Beuteln desselben erspart wird. Diese Einrichtung ist folgende: *f* ist ein Cylinder, welcher inwendig durch einen Strom von Leuchtgas geheizt wird. *g* ist ein Rumpf, in welchen man das Bleiweiss gelangen lässt; in demselben wird es mittelst eines kleinen Rührers, welchem eine abwechselnde geradlinige Bewegung ertheilt wird, beständig umgerührt und in Berührung mit dem Cylinder *f* gebracht. Das bei einer Umdrehung dieses Cylinders getrocknete Bleiweiss wird durch ein im Rumpfe gegen den Cylinder angebrachtes Messer losgelöst und fällt dann auf eine geneigte Ebene, von welcher es zum Verpacken in die Fässer weggenommen wird. Rumpf und Cylinder befinden sich in einem Local, welches mit einem gut ziehenden Schlote versehen ist. *h* endlich ist eine zwischen dem Cylinder *T* und dem Bottich *b* angebrachte Zwillingspumpe, welche mit dem Gasometer in Verbindung gesetzt wird, wenn dieser Bottich nicht die in der Zeichnung angegebene Stellung hat, sondern sich abwärts vom Cylinder *T* befindet. Da nämlich bei einer solchen Anordnung des Apparats die Flüssigkeit aus *T* nicht von selbst nach *b* fliessen kann, so ist es nöthig, in dem Cylinder einen Druck hervorzubringen, welcher hinreicht, dieses Ausfliessen zu bewirken, und zu dem Ende saugt die Pumpe *h* Gas direct aus dem Gasbehälter.

E. Herget[1]) beschreibt das Bleiabtreiben[2]) auf den nassauischen Hütten zu Ems, Holzappel und Braubach. Während man zu Holzappel das Werkblei in einem eigenthümlich construirten Apparate zur Ersparung von Brennmaterial und bei Ersatz der Arbeiter durch maschinelle Kraft pattinsonirt, kommt dasselbe auf den anderen Hütten sogleich zum Abtreiben und zwar zu Holzappel und Braubach in Oefen mit beweglicher Haube, welche aus feuerfesten Steinen auf einem mit Hebevorrichtung versehenen eisernen Ringe aufgemauert ist. Zu Ems haben die Oefen mit 12 Fuss weitem Herd feste gemauerte Hauben. Man stellt den Herd daselbst aus einem Gemenge von 3 Th. Uebergangskalk und 1 Th. Lehm her und giebt Einsätze von 300—350 Ctr. Werken mit 100—120 Grm. Silber in 100 Kilogrm. in einem Treiben, welches incl. 12 Stunden zur Anfeuerung in etwa 60 Stunden beendigt ist. Damit neben Abstrich eine möglichst kupferfreie, sehr reine rothe Handelsglätte erfolgt, hat man das früher übliche Nachsetzen von Werkblei bis zu 700 Ctr. aufgegeben. Solche Glätte bildet sich bei langsamem Erkalten grösserer Quantitäten, z. B. in eiserne Gefässe im flüssigen Zustande eingelassen, wo die am äussern Rande sofort erstarrende Rinde wegen geringer Wärmeleitungsfähigkeit die Glätte im Innern längere Zeit flüssig erhält. Im Winter bildet sich eine solche Kruste leichter, als im Sommer, womit ein grösserer Fall solcher Glätte im Winter zusammenhängt. Damit sich nun die Vorsatzgefässe aus Eisenblech möglichst rasch füllen, lässt man — abweichend von anderen Hütten — die flüssige Glätte nicht in constantem dünnen Strahl ablaufen, in welchem sie namentlich in der kälteren Jahreszeit zu viel Wärme verliert, sondern man lässt die Glätte zu Ems in einzelnen Perioden ab. Man lässt sich bei geschlossener Glättegasse eine grössere Quantität Glätte ansammeln und entlässt sie dann durch Oeffnung der Gasse in einem vollen Strahle in das etwa 5 Ctr. enthaltende Gefäss. Dann wird die Gasse wieder geschlossen und dieses Verfahren in Zwischenräumen wiederholt. Es sind zwei Glättgassen abwechselnd im Gebrauche, welche in den Stillstandsperioden gereinigt und reparirt werden. Die Bleiverflüchtigung wird bei diesem Verfahren verringert. Man erhält 30 Proc., im Winter bis 40 Proc. des ganzen Glätteausbringens an rother Glätte. Die gelbe Glätte wird entweder in Stücken oder feingepocht als zweite Sorte in den Handel gegeben, ohne sich chemisch von der rothen Glätte zu unterscheiden, oder verfrischt; zu Holzappel giebt man die beim Reichtreiben der pattinso-

1) E. Herget, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 186.
2) Vergl. B. Kerl, Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde 1865 Bd. IV p. 170.

nirten Werke erfolgende Glätte wieder in den Betrieb. Zu Ems ergeben 100 Ctr. Werkblei

6,80 Proc. Abstrich und enthalten diese von eingesetztem Blei 5,82 Proc.;
13,79 Proc. Herd und enthalten diese von eingesetztem Blei 8,96 Proc.;
88,06 Proc. Glätte und enthalten diese von eingesetztem Blei 81,72 Proc.

Die Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins [1]) bespricht die Bleiindustrie Kärntens. Wir theilen aus dem Aufsatze mit, was sich auf die Fabrikation der Bleiglätte, der Mennige und des Bleiweisses bezieht. Was zunächst die Glätte betrifft, so ist dieselbe nicht mit der Treibherdglätte zu verwechseln, welche ein Nebenprodukt des Silberhütten-Processes ist, während die Kärntner Glätte als Hauptprodukt in solcher Weise gewonnen wird, dass Blei im Calcinirofen bei schwacher Rothglühhitze geschmolzen und fortwährend gerührt wird. Das bei offenem Luftzutritte an der Oberfläche sich bildende Bleisuboxyd, die sogenannte Bleiasche, wird beständig vom Herde abgezogen. Dieses Zwischenprodukt dient nun als Material zur Glätte-Erzeugung; es wird in einen Flammofen gebracht und unter steigender Hitze und fleissigem Umrühren bis zu einem gleichförmigen röthlichgelben Pulver gebrannt, das nun von dem vierprocentigen Oxydationszuwachse des Suboxydes auf 6 Proc. desselben gesteigert wurde. Die kärntnerische Glätte ist berühmt wegen ihrer vorzüglichen Verwendbarkeit zur Fabrikation von Flint- und Krystallglas, dann zu Glasuren, Firnissen, Cement und weiteren chemischen Fabrikationen. Mit der Erzeugung von Glätte beschäftigen sich die bedeutenden und renommirten Etablissements der Firma J. Rainer zu Gurlitsch und Saag (bei Klagenfurt), dann R. Tscheligi in Villach, Anton L. Moritsch in Villach und Joh. Bapt. Egger ebenfalls in Villach. Die Menge der in diesen Fabriken erzeugten Glätte wurde im Jahre 1822 mit 14,420 Ctr. angegeben; sie soll im Jahre 1846 auf 23,363 Ctr. gestiegen sein und dürfte gegenwärtig zwischen 16,000 und 18,000 Ctr. jährlich schwanken. Die Erzeugung der Mennige geschieht bekanntlich durch sorgfältiges Rösten des fein gepulverten und geschlemmten Bleisuboxydes in besonderen Oefen, in welchen jede directe Einwirkung der Flamme während des Processes unmöglich ist. Die kärntnerische Mennige geht auf die Märkte der ganzen Welt, weil sie in der Qualität unerreicht ist, und sich zu feinen Glasuren, Anstrichen, zur Darstellung des Flintglases, der künstlichen Edelsteine, der Glasperlen u. s. f. ganz besonders eignet. Gegenwär-

---

1) Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1865 Nr. 6 p. 119.

tig ist in Kärten die Fabrik der Firma J. Rainer zu Gurlitsch nach Quantität und Qualität der Produkte entschieden die erste; nächst ihr sind die Etablissements von Moritsch, Egger und Tscheligi in Villach zu nennen. Die Erzeugungsmenge wurde im Anfange unseres Jahrhunderts auf nur 500 Ctr. jährlich angegeben; im Jahre 1822 belief sie sich auf 5290 Ctr. und soll sich in Folge des grossen Bedarfes der Zündhölzchen-Fabriken bis auf 20,000 Ctr. gehoben haben. Die Bleiweiss-Industrie Kärntens ist älter als ein Jahrhundert; die erste Herbert'sche Fabrik zu Klagenfurt wurde schon im Jahre 1759, eine zweite zu Wolfsberg wurde im Jahre 1802 gegründet. Die ursprüngliche Fabrikation war eben sowol auf den Reichthum des Landes an Blei, als auf die Fülle des Obstes im Lavantthale basirt, indem die zur Bleiweiss-Erzeugung nöthige Essigsäure ausschliesslich aus Obstmost gewonnen wurde. Seit einigen Jahren hat der Fabrikdirector Prettner die Erzeugung der Essigsäure auf dem Wege der trockenen Destillation aus Holz eingeführt und dadurch sich von den schwankenden Obstpreisen unabhängig gestellt, eine beträchtliche Ersparniss erzielt und einen regelmässigen Geschäftsbetrieb ermöglicht. Ausser den eben genannten Herbert'schen Fabriken die sich eines europäischen Rufes erfreuen, bestehen noch kleinere Etablissements von Ernst Diez zu Villach und Franz Puntschart zu St. Veit. Die gesammte jährliche Produktions-Menge wurde vor zwei Jahren auf 30- bis 35,000 Ctr. geschätzt, dürfte aber jetzt kaum mehr als 25,000 Ctr. betragen.

Puscher[1]) empfiehlt das krystallisirte Jodblei zu Bronzen, decorativen Verzierungen aller Art, Goldtinten, Muschelgold, Goldstiften, Füllen von Glasperlen, Bedrucken von Stoffen, Papier etc.

H. Nicklès[2]) macht darauf aufmerksam, dass das auf nassem Wege erhaltene Schwefelblei als *Entfärbungsmittel*[3]) in die Industrie eingeführt werden solle, da es die Knochenkohle in allen Fällen ersetzen könne, wo es sich um die Entfärbung von sauren Flüssigkeiten handelt.

Chrompräparate.

F. O. Ward[4]) beschreibt ein neues Verfahren der Aufschliessung des Chromeisensteins[5]) behufs der Fabri-

---

1) Puscher, Bericht des Gewerbevereins zu Nürnberg 1865 p. 16.

2) J. Nicklès, Rapports sur la fabrique de produits chimiques de Dieuze, Nancy 1865 p. 13.

3) Vergl. Graeger's Notiz, Jahresbericht 1864 p. 278.

4) F. O. Ward, Mechanic's Magaz. 1865 April p. 232; Dingl. Journ. CLXXVII p. 239; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1308; Chem. Centralbl. 1865 p. 878.

5) Jahresbericht 1863 p. 373.

kation von Chromaten. Der Hauptzweck der neuen Methode ist eine möglichste Verminderung der bei der Verarbeitung von Chromerzen auf Chromsäure oder Chromsäuresalze nach einer der üblichen Methoden erforderlichen Hitze. Eine solche Temperaturverminderung hat zunächst den Vortheil, dass dadurch die Oefen mehr geschont werden, und dann, dass bei jenen Gewinnungsmethoden, wobei zur Darstellung der gedachten Präparate Alkalien in Anwendung kommen, die Verflüchtigung der letzteren verhindert wird. Um eine Erniedrigung der zum Aufschliessen der Chromerze erforderlichen Hitze zu ermöglichen, bringt Ward Fluor, und zwar vorzugsweise Flussspath, mit dem zu verhüttenden Chromerze in den Ofen. Dieses Verfahren lässt sich sowol mit dem älteren Processe, bei welchem salpetersaures Kali (oder Natron) als Oxydationsmittel angewendet wird, als auch mit den neueren Methoden verbinden, bei denen zur Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure der atmosphärische Sauerstoff und zur sofortigen Bindung der entstandenen Chromsäure ein Alkali oder eine alkalische Erde angewendet wird. Ward's Verfahren ist auch in dem Falle mit Vortheil anwendbar, wo man die Chromerze vorgängig durch Erhitzen mit einer kohligen Substanz von Eisen befreit (indem das Oxyd des letzteren durch die Kohle zu Metall reducirt und dieses dann durch Schwefelsäure entfernt wird), um hernach das Erz mittelst einer der erwähnten Methoden zu Chromsäure zu oxydiren.

Der fein gepulverte Flussspath wird mit dem gleichfalls mehr oder weniger rösch gepochten Chromerz und den je nach der anzuwendenden Methode verschiedenen Zuschlägen innigst gemengt; er wirkt als Flussmittel und befördert und beschleunigt die Reaktion zwischen den Gemengtheilen der Beschickung, so dass zum Gelingen des Processes eine weit niedrigere Temperatur genügt. Die erhaltene Schmelze wird auf die gebräuchliche Weise ausgelaugt und die Lauge gereinigt, versotten, krystallisirt etc. Die Menge des zuzuschlagenden Flussspaths richtet sich natürlich in jedem besonderen Falle nach der Qualität des Erzes. Manche Erze sind weit schwieriger schmelzbar und aufschliessbar als andere; manche haben krystallinische Textur, andere sind amorph; diese letzteren zeigen sich öfters leichter zersetzbar und schmelzbar als die krystallinischen Varietäten. Es ist demnach nicht wol möglich, bezüglich der anzuwendenden Flussspathmenge bestimmte Vorschriften zu geben. Ward empfiehlt, mit jeder zur Verhüttung kommenden Sorte Chromerz eine Betriebsprobe im Kleinen im Schmelztiegel anzustellen; zu diesem Behufe mengt man ein bestimmtes Gewicht (einige Probircentner) des zu untersuchenden Erzes im fein gepulvertem Zustande innigst mit einem Zwanzigstel oder 5 Proc. seines Gewichts von gleichfalls fein gepulvertem, reinem Flussspath, und variirt dem erhaltenen Resultate entsprechend die Menge des Zu-

schlags auf und ab, um durch Vergleichung sämmtlicher Resultate einen Anhaltspunkt zu gewinnen für die Bestimmung derjenigen Flussspathmenge, mittelst welcher bei möglichst niedriger Temperatur das Erz am raschesten und vollständigsten aufgeschlossen und das Chromoxyd mit dem geringsten Zeitaufwande und dem möglichst geringen Abgange in Chromsäure, bezüglich Chromsäuresalz verwandelt wird. Selbstverständlich müssen bei diesen Proben auch die zur Bindung der Chromsäure im Momente ihres Entstehens erforderlichen Zuschläge der Beschickung, und zwar dem auf dem betreffenden Werke üblichen oder beabsichtigten Verfahren ihrer Qualität nach entsprechend, zugesetzt werden.

Dullo[1]) giebt über die Darstellung des Chromgelbs[2]) folgende Notiz. Die Bereitung eines recht schönen Chromgelbs ist nicht so leicht, als es scheint, und zwar gilt dieses in sofern, als es nicht immer gelingt, ein recht helles Kanariengelb zu erzielen; vielmehr zeigt der Niederschlag oft einen Stich ins Orange, der nicht immer sogleich auftritt, sobald der Niederschlag erzeugt ist, sondern oft erst nach Wochen. Diese Veränderung des Farbentons ist nicht schön und wird von allen denen nicht gewünscht, die mit Chromgelb zu färben oder zu drucken haben. Man kann sich vor der Veränderung des Farbentons etwas, aber nur bis zu einem geringen Grade, schützen, wenn man den erzeugten Niederschlag im Dunkeln stehen lässt. Der Grund, warum so leicht der Stich ins Orange auftritt, ist folgender: Das neutrale chromsaure Bleioxyd (Chromgelb) ist kanariengelb, das basische Salz (das sogenannte Chromroth) ist orange, ebenso gefärbt wie das doppelt chromsaure Kali, und das erstere hat, wie die meisten Bleioxydsalze, Neigung, basisch zu werden, und verändert desshalb mit der Zeit seinen Farbenton. Diese Veränderung bleibt nie aus, wenn man essigsaures Bleioxyd zur Zersetzung des chromsauren Kalis anwendete, aus Gründen, die noch nicht aufgeklärt sind. Ob das nicht völlig ausgewaschene essigsaure Kali, welches gleichzeitig entsteht, allmälig in der nahen Berührung mit der leicht reducirbaren Chromsäure die Bildung basischer Verbindungen dadurch befördert, dass sich kohlensaures Kali bildet, — oder ob das essigsaure Bleioxyd Doppelverbindungen mit dem chromsauren Bleioxyd bildet, die allmälig an der Luft basisch werden, — oder ob schon der geringste Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd hinreichend ist, allmälig den Farbenton zu

---

1) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 p. 272; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 409; Polyt. Centralbl. 1865 p. 683; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 108; Polyt. Notizbl. 1865 p. 283.

2) Vergl. Habich's Mittheilungen über die Bereitung des Chromgelbs Jahresbericht 1856 p. 149, ferner die erschöpfende Behandlung des Gegenstandes in Gentele, Lehrbuch der Farbenfabrikation 1860 p. 181—196.

nüanciren, — genug, die Thatsache ist da, dass man sich vor dem Rötherwerden des Chromgelbs nicht schützen kann, wenn man *essigsaures* Bleioxyd anwendete. Man hat aber diese Veränderung nicht zu befürchten, wenn man *salpetersaures* Bleioxyd zum Fällen anwendete und die Lösung dieses Salzes in die des chromsauren Kalis goss, so dass noch kleine Antheile des letzteren Salzes unzersetzt bleiben.

Ueber die Constitution von Guignet's Grün[1]) hat Scheurer-Kestner[2]) Untersuchungen angestellt. Die bisherigen Arbeiten lassen es zweifelhaft, ob diese Chromfarbe ein Hydrat des Chromoxyd oder ein wasserhaltiges borsaures Salz desselben ist, weshalb der Verf. erneute Versuche darüber anstellte. Die Analyse der in Rede stehenden Substanz wurde so ausgeführt, dass sie zuerst stark geglüht wurde, um das zuerst sich bildende intermediäre Oxyd in gewöhnliches Chromoxyd umzuwandeln, und theils aus dem Verluste, theils mittelst eines vorgelegten Chlorcalciumrohres das Wasser bestimmt wurde. Das Produkt der Calcination mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoff behandelt, verliert hierdurch sein sämmtliches Bor als Fluorbor, wonach sich aus dem Verluste die Borsäure berechnen lässt, wenn man die in Verbindung getretene Schwefelsäure berücksichtigt. Der Rückstand giebt an Wasser schwefelsaure Alkalien ab, und das Chrom endlich wird als Oxyd oder als chromsaures Blei gewogen. Gefunden wurde:

Chromoxyd	78,00	78,9
Wasser	13,8	13,9
Borsäure	6,7	6,0
Kali	1,2	1,1
	99,7	99,9

Kocht man das Guignet'sche Grün mehrere Stunden lang mit Natron, so löst sich die Borsäure darin auf und man erhält dann ein Produkt, was noch 1,1 Proc. Borsäure enthält. Um dasselbe ganz von Bor zu befreien, behandelte es der Verf. mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure, da es aber schwierig ist selbst durch wiederholtes Auswaschen alle Fluorwasserstoffsäure zu entfernen, nahm der Verfasser seine Zuflucht zu einer vorgängigen Zersetzung des borsauren Kali durch Schwefelsäure. Die in Freiheit gesetzte Borsäure wurde durch eine Natronlösung entfernt.

Das so erhaltene, von Bor vollständig befreite Oxyd zeigt noch

---

1) Jahresbericht 1861 p. 279; 1863 p. 374.

2) Scheurer-Kestner, Bullet. de la société chim. 1865 Janvier p. 23; Juin p. 413; Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 415; XCV p. 498; Zeitschr. für Chemie 1865 p. 350; Dingl. Journ. CLXXVI p. 386; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1084; 1866 p. 200; Chem. Centr. 1865 p. 1135 u. 1150.

die ursprüngliche Nüance und besitzt die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}2Cr_4\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_9$, woraus also folgt, dass die Anwesenheit der Borsäure im Guignet-schen Grün blos eine zufällige und nicht nothwendige ist. Die Hartnäckigkeit jedoch, mit der das Chromoxydhydrat die Borsäure zurückhält, lässt es vermuthen, dass sich zuerst ein borsaures Salz des Chroms gebildet habe, was dann durch Wasser zersetzt worden ist. Folgende Versuche des Verf. unterstützen diese Meinung: Wenn man ein Gemenge von doppelchromsaurem Kali mit Borsäure in dem Verhältnisse 1 : 2 auf die geeignete Temperatur erhitzt, so geht alles Wasser fort, und man erhält eine grüne, schwammige Masse, die wasserfrei ist. Bringt man dieselbe in Berührung mit Wasser, so findet eine beträchtliche Temperaturerhöhung statt, bedingt durch die Bildung von Oxydhydrat und durch das Zerfallen des borsauren Chromoxyds. Die Gleichung, nach der der Process verläuft ist folgende:

$$8(Bo_2\Theta_3, 3H_2\Theta) + Ka_2Cr_2\Theta_4, Cr_2\Theta_3 = Cr_4\Theta_3, 6Bo_2\Theta_3 + Ka_2\Theta, 2Bo_2\Theta_3 + 24H_2\Theta + 3\Theta.$$

Durch spätere Versuche hat der Verf. gezeigt, dass zur Bildung des Guignet'schen Grüns Alkali nicht nöthig ist. Ersetzt man nämlich in dem gewöhnlichen Verfahren das Kalibichromat durch Chromsäure, so erhält man eine poröse Masse, welche sich in Wasser unter Lösung der Borsäure in Guignet's Grün zersetzt. Bei Anwendung von Chromoxydhydrat ist das Resultat dasselbe. Borsaures Chromoxyd zersetzt sich mit Wasser unter Abscheiden von grünem Chromoxydhydrat, welches mit obigem Grün identisch ist. Es ist also der Beweis geliefert, dass bei der Darstellung von Guignet's Grün erst borsaures Chromoxyd sich bildet, welches mit Wasser zusammengebracht (ebenso wie das borsaure Eisenoxyd und die borsaure Thonerde) in Hydrat und freie Borsäure zerfällt. Das Alkali im Kalibichromat hat nur die Function, mit der Borsäure verbunden, das Schmelzen der Masse zu befördern.

Zinnpräparate.

G. Th. Gerlach[1]) (in Kalk bei Deutz) untersuchte das krystallisirte Zinnchlorid, sowol seine Darstellung als auch seine Eigenschaften. Die von ihm erhaltenen Resultate sind folgende: Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine wasserhelle, ausserordentlich schwere

1) G. Th. Gerlach, Schweiz. polyt. Zeitschr. X p. 272; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 49; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 483; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1568.

Flüssigkeit. Das specifische Gewicht fand der Verf. bei 15° C. = 2,234. An der Luft raucht es, indem es mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und stechende, die Lungen belästigende und beim Einathmen die Schleimhäute zur Absonderung reizende Nebel bildet. Das wasserfreie Zinnchlorid lässt sich leicht und vollständig verflüchtigen. Das Zinnchlorid ist im Wasser löslich, verdampft man aber eine höchst concentrirte wässrige Lösung bei Luftzutritt zur Trockne, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Zinnchlorid; jemehr aber die Concentration zunimmt, eine um so saurere Beschaffenheit nehmen die Dämpfe an; es findet also eine Zersetzung in ein saures und ein basisches Salz statt und glüht man den endlichen Rückstand von Zinnoxyd, so kann man durch Auskochen mit Wasser kein Chlor mehr nachweisen. Beim Vermischen von wasserfreiem Zinnchlorid mit Wasser erwärmt sich die Flüssigkeit ausserordentlich stark, bei vorsichtigem Mischen tritt ein Zeitpunkt ein, wo eine wässrige heisse Lösung schwerer ist, als das wasserfreie Zinnchlorid, denn das Letztere schwimmt auf der heissen concentrirten wässrigen Lösung, oder richtiger ausgedrückt auf dem geschmolzenen Salze von dreifach gewässertem Zinnchlorid. Geschieht die Mischung von Zinnchlorid mit kaltem Wasser schnell, so ist die Erwärmung so gross, dass die Mischung ins Kochen kommt und sich reichlich Zinnchlorid verflüchtigt.

Bei diesem Vorgange des Mischens tritt gleichzeitig eine solche ein, wie sie bis jetzt noch nie beim Mischen zweier Flüssigkeiten beobachtet wurde, es hängt dies mit der plötzlich erfolgenden Aufnahme von Krystallwasser zusammen, dass entwässerte Salze beim Hinzufügen der entsprechenden Menge Krystallisationswasser sich so erhitzen, dass das Wasser zum Kochen kommt, hat R. Böttger durch einen Collegienversuch beim Kupfervitriol nachgewiesen. Verf. führt zum Vergleich die ermittelten spec. Gewichte der wässrigen Lösungen des Zinnchlorids und die daraus abgeleiteten Volumina an; sowie die hypothetischen Volumina, wie sie sich ergeben müssten, wenn *keine* Verdichtung stattfände, vorausgesetzt, dass das spec. Gewicht des Wassers = 1 und das spec. Gewicht des wasserfreien Zinnchlorids = 2,234; aus dem Vergleich dieser beiden Volumina ergiebt sich die Grösse der eingetretenen Verdichtung *nach* dem Mischen von selbst.

Procente der Lösung an wasserfreiem Zinnchlorid.	Spec. Gewicht der wässrigen Lösungen bei 15° C.	Volumina der Lösungen. Das Volum des Wassers = 100.	Hypothetische berechnete Volumina.	Wirkliches Volumen *nach* dem Mischen, wenn das Volum *vor* dem Mischen = 100 angenommen wird.
0	1,000	100,00	100,00	100,00
10	1,082	92,42	94,48	97,82
20	1,174	85,18	88,95	95,76
30	1,279	78,19	83,43	93,72
40	1,404	71,22	77,90	91,42
50	1,556	64,26	72,38	88,78
60	1,743	57,37	66,86	85,81
70	1,973	50,68	61,33	82,63
80			55,81	
90			50,28	
100	2,234	44,76	44,76	100,00

Das wasserfreie Zinnchlorid hat die Formel $SnCl_2$ und mithin folgende Zusammensetzung

Sn	59,0	oder	46,00
Cl_2	71,0		54,00
	130,0		100,00

Mischt man 1 Aeq. wasserfreies Zinnchlorid mit 1 Aeq. Wasser, so scheidet sich unter starker Erhitzung $^1/_3$ des Zinnchlorids mit dem Wasser als feste Masse aus, welche schwerer ist als das wasserfreie Zinnchlorid und zu Boden fällt. $^2/_3$ des Zinnchlorids bleiben im wasserfreien Zustande. Die ausgeschiedene Masse ist also $SnCl_2 + 3HO$. Es ist somit erwiesen, dass selbst bei Gegenwart von überschüssigem Zinnchlorid sich nicht $SnCl_2 + HO$, auch nicht $SnCl_2 + 2HO$ bildet, welche Verbindungen überhaupt nicht existiren. Werden 1 Aeq. wasserfreies Zinnchlorid und 2 Aeq. Wasser gemischt, so erhitzt sich das Gemisch zwar stark, aber die Wassermenge reicht nicht aus, alles Zinnchlorid zu lösen. Die Mischung wird trübe und erstarrt sehr bald noch heiss zu einer festen krystallinischen Masse, welche an der Luft raucht und $^1/_3$ Zinnchlorid in wasserfreiem Zustand enthält. Beim Mischen von 1 Aeq. wasserfreien Zinnchlorids mit 3 Aeq. Wasser, löste sich das Zinnchlorid ganz, das Gemisch erhitzte sich bis zum Sieden und aus der klaren Lösung setzten sich schon bei 60° C. Krystalle ab von $SnCl_2 + 3HO$, nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Masse. Die Masse zog mit grosser Begierde Wasser an und die Kanten der Krystalle zerschmolzen schon nach $^1/_2$stündigem Aufbewahren. Die zarten leicht zerfliesslichen Efflorescenzen, welche sich am Rande

offener Gläser bilden, in welchen wasserfreies Zinnchlorid aufbewahrt wird, oder welche sich an dem Rande des Trichters bilden beim Umfüllen von Zinnchlorid, ja selbst die Nebel, welche das Zinnchlorid verbreitet, sind nichts anderes, als dieses leicht zerfliessliche $SnCl_2 + 3HO$, gemengt mit etwas freiem Zinnchlorid. Bei Mischung von 1 Aeq. wasserfreiem Zinnchlorid mit 4 Aeq. Wasser, konnte die klare Lösung bis 38° C. erkaltet werden, ehe sich anfingen Krystalle auszuscheiden. Als ungefähr die Hälfte in bestimmt ausgebildeten weissen, undurchsichtigen, spitzen Krystallen sich ausgeschieden hatte, wurde die Mutterlauge abgegossen, welche letztere noch vollständig weiter krystallisirte, bis sie endlich zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Die zuerst erhaltenen von der Mutterlauge abgegossenen Krystalle waren zusammengesetzt nach der Formel $SnCl_2 + 4HO$, denn 10 Gramme dieses Salzes erforderten 121 Kubikcentim. Normal-Lösung von kohlensaurem Natron bis zum Eintritt der Neutralität.

Lässt man eine wässrige Zinnchloridlösung von hinreichender hoher Concentration ruhig stehen, so scheiden sich aus der längst erkalteten Lösung oft erst nach einigen Tagen Krystalle aus, welche dem monoklinischen System angehören. Beim Eintritt der Krystallisation, welche nur sehr langsam fortschreitet, steigert sich die Temperatur der Lauge allmälig um einige Grade und das krystallisirte Salz nimmt einen kleineren Raum ein, als die Lauge vorher. Diese Krystalle sind ebenso wie die vorher beschriebenen Salze niemals ganz wasserhell, sondern sind alabasterähnlich. Diese opaken, nicht ganz durchsichtigen Krystalle enthalten 36,6 Proc. metallisches Zinn, entsprechen der Formel $SnCl_2 + 5HO$ und haben folgende Zusammensetzung:

Sn	59	oder	33,6
Cl_2	71		40,6
5HO	45		25,8
	175		100,0

Mit der Zeit zerfliessen diese Krystalle, indem sie Feuchtigkeit anziehen, aber auch in hermetisch verschlossenen Gläsern zerfliessen kleinere Mengen bei längerem Aufbewahren in den Sommermonaten im eignen Krystallwasser, gleichwol ist das fünffach gewässerte Zinnchlorid das beständigste Salz von allen Zinnchloridkrystallen. Schmilzt man dieses Zinnchlorid in der Wärme, so krystallisirt beim Erkalten dasselbe Salz wieder heraus, bis schliesslich das Ganze zu einer Masse mit krystallinischem Bruche erstarrt.

Specifische Gewichte der wässrigen Lösungen von $SnCl_2 + 5HO$ bei 15° C.

Procente in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Specifische Gewichte.	Procente in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Specifische Gewichte.
0	1,0000	48	1,347
1	1,006	49	1,357
2	1,012	50	1,3661
3	1,018	51	1,376
4	1,024	52	1,386
5	1,0298	53	1,396
6	1,036	54	1,406
7	1,042	55	1,4154
8	1,048	56	1,426
9	1,053	57	1,437
10	1,0593	58	1,447
11	1,066	59	1,458
12	1,072	60	1,4684
13	1,078	61	1,480
14	1,084	62	1,491
15	1,0905	63	1,503
16	1,097	64	1,514
17	1,104	65	1,5255
18	1,110	66	1,538
19	1,117	67	1,550
20	1,1236	68	1,563
21	1,130	69	1,575
22	1,137	70	1,5873
23	1,144	71	1,601
24	1,151	72	1,614
25	1,1581	73	1,627
26	1,165	74	1,641
27	1,173	75	1,6543
28	1,180	76	1,669
29	1,187	77	1,683
30	1,1947	78	1,698
31	1,202	79	1,712
32	1,210	80	1,7271
33	1,218	81	1,743
34	1,226	82	1,759
35	1,2338	83	1,775
36	1,242	84	1,791
37	1,250	85	1,8067
38	1,259	86	1,824
39	1,267	87	1,842
40	1,2755	88	1,859
41	1,284	89	1,876
42	1,293	90	1,8939
43	1,302	91	1,913
44	1,310	92	1,932
45	1,3193	93	1,950
46	1,329	94	1,969
47	1,338	95	1,9881

Das Zinnchlorid findet in der Färberei Verwendung, und da in den Laboratorien der Färber häufiger das Aräometer nach **Baumé** angewendet wird, so mag aus diesen Gründen auch eine Tabelle für diese Scala Platz finden.

Grade nach Baumé.	Entsprechender Procentgehalt in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Grade nach Baumé.	Entsprechender Procentgehalt in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Grade nach Baumé.	Entsprechender Procentgehalt in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Grade nach Baumé.	Entsprechender Procentgehalt in 100 Gewichtstheilen der Lösung.
0	1,00	19	23,61	38	48,38	57	73.82
1	1,20	20	24,90	39	49,69	58	75,18
2	2,40	21	26,20	40	51,00	59	76,54
3	3,60	22	27,50	41	52,33	60	77,90
4	4,80	23	28,80	42	53,66	61	79,23
5	6,00	24	30,10	43	54,99	62	80,56
6	7,20	25	31,40	44	56,32	63	81,89
7	8,40	26	32,70	45	57,65	64	83,22
8	9,60	27	34,00	46	58,98	65	84,55
9	10,80	28	35,30	47	60,31	66	85,88
10	12,00	29	36,60	48	61,64	67	87,21
11	13,29	30	37,90	49	62,97	68	88,54
12	14,58	31	39,21	50	64,30	69	89,87
13	15,87	32	40,52	51	65,66	70	91,20
14	17,16	33	41,83	52	67,02	71	92,53
15	18,45	34	43,14	53	68,38	72	93,86
16	19,74	35	44,45	54	69,74	73	95,19
17	21,03	36	45,76	55	71,10		
18	22,32	37	47,07	56	72,46		

Ueberlässt man eine minder concentrirte wässrige Lösung von Zinnchlorid längere Zeit der Ruhe, so bilden sich namentlich bei grosser Kälte grosse, ganz wasserhelle, vollkommen durchsichtige Krystalle; diese wasserhellen durchsichtigen Krystalle gehören ebenfalls dem monoklinischen System an. Diese Krystalle entsprechen der Formel $SnCl_2 + 8HO$, enthalten nur 29,16 Proc. metallisches Zinn und haben folgende Zusammensetzung:

Sn	59	oder	29,16
Cl_2	71		35,15
8HO	72		35.69
	202		100,00

Die Zerfliesslichkeit dieser Krystalle ist grösser als die des fünffach gewässerten Chlorzinns. Es sind dies ohne Zweifel dieselben

Krystalle, welche nach Lewy über Vitriolöl 3 Atome Wasser verlieren [1]). Es hat dieses wasserhelle krystallisirte Zinnchlorid eine Zeit lang Handelswaare gebildet, wozu sich dieses Zinnchlorid mit 8 Aeq. HO trotz seines verlockenden Aeusseren wegen seiner Zerfliesslichkeit nicht eignet. Es besitzt dieses Zinnchlorid für die technische Verwendung durchaus keinen Vorzug vor dem weit beständigeren ebenfalls durch Krystallisation gewonnenen Zinnchlorid mit 5 Aeq. HO, wol aber ist dieses letztere dem gewöhnlich im Handel vorkommenden amorphen Chlorzinn vorzuziehen, einestheils weil es durch Krystallisation gereinigt ist und eine constante chemische Zusammensetzung hat, anderntheils weil es frei ist von absichtlichen Beimengungen fremder Salze, welche nicht mit in die Krystallform übergehen würden, während dem amorphen Chlorzinn bei seinem Erstarren nach üblichem Gebrauche oft Kochsalz untergerührt wird. Manche Sorten des käuflichen Chlorzinns lösen sich nicht klar auf und hinterlassen anomales Zinnoxydhydrat; es ist dies der Fall, wenn bei der Bereitung als Oxydationsmittel die Salpetersäure angewendet wurde. Eigenthümlich ist das Verhalten des wässrigen Zinnchlorids zu den meisten Metalloxyden, es verhält sich hier wie eine Säure. So löst das wässrige Zinnchlorid noch genau 1 Aeq. Zinnoxyhydrat auf und bildet damit ein lösliches Zinnoxychlorid, auch alle in Salzsäure löslichen Metalloxyde werden davon aufgenommen. Metallisches Zinn wird von dem wasserfreien Zinnchlorid nicht gelöst, wenn dasselbe nicht freies Chlorgas enthält, die wässrige Lösung des Zinnchlorids aber reducirt sich damit zu Zinnchlorür, ebenso wirken alle in Salzsäure löslichen Metalle.

Ueber das Gerlach'sche Zinnpräparat sind verschiedene empfehlende Urtheile von Bolley, Weiland, E. Dingler, R. Böttger, J. v. Liebig u. s. w. veröffentlicht worden, so sagt u. A. P. Bolley [2]), der gründliche Kenner alles dessen, was dem Färber und Zeugdrucker noththut: „Ich erhielt durch die Güte des Herrn Dr. Gerlach eine Probe davon, die sich durch Klarheit, Farblosigkeit, Abwesenheit freier Säure, vollkommene Löslichkeit dem Färber, gegenüber dem unsichern, wässrigen, oft übermässig sauren, nicht selten salpetersäurehaltigen, zuweilen mit Zinkchlorid verfälschten Präparate besonders empfiehlt.“ Weiland (in Cöln) [3]) sagt: „Das krystallisirte Präparat unterscheidet sich durch seine vorzügliche Reinheit und Schönheit sehr vortheilhaft von dem meisten im Handel vorkommenden Chlorzinn, welches in seinem amorphen Zustande vielfach

1) Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. III p. 83.
2) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschr. 1865 p. 127.
3) Weiland, Monatshefte des Cölner Gewerbevereins 1865, Augustheft.

mit fremden Salzen, wie Kochsalz, Bittersalz, Salpeter und ähnlichen, für die Färberei unwirksamen, Stoffen vermengt wird. Nach vielen Vorschriften zur Bereitung von Zinnchlorid wird Salpetersäure zur Oxydation des Zinnes angewendet, zuweilen sogar Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure. Beim Eindampfen solcher Lösungen bildet sich natürlich anomales Zinnoxyd, welches, wie Bolley[1]) dargethan hat, für die Zwecke der Färberei weit weniger wirksam ist. Das Präparat der genannten Fabrik enthielt keine Spur dieses anomalen Chlorzinns, was darauf hindeutet, dass nur Chlorgas zur Ueberführung des Chlorürs in Chlorid angewendet wurde. Ein grosser Vorzug besteht auch in dem Krystallisationszustande dieser Waare, da derselbe Bürgschaft für eine constante Zusammensetzung bietet." Dullo[2]) endlich drückt sich über das Zinnchlorid „einer rheinischen Fabrik" in folgender Weise aus: Die Analyse ergab, dass dasselbe kleine Mengen Phosphorsäure enthielt, die das Klarwerden bewirken. Man kann die Phosphorsäure unmittelbar bei der Lösung des Zinnes zur Salzsäure setzen oder auch später der fertigen Lösung zufügen und dann Chlornatrium oder, was ebenso gut ist, man kann unmittelbar phosphorsaures Natron zum Zinnchlorid fügen. Auf 100 Th. Zinnchlorid setzt man 15 Th. phosphorsaures Natron oder eine entsprechende Menge reiner Phosphorsäure zu.

G. Jonas[3]) (in Eilenburg) erhielt durch Umkrystallisiren von zinnsaurem Natron mit 3 Aequiv. Wasser (aus der Fabrik von L. Bucholz in Eilenburg bezogen) bei niedriger Temperatur ein Salz ähnlich der Krystallform des Augits, in 100 Th. bestehend aus

Zinnoxyd	39,72
Natron	16,80
Wasser	43,48
	100,00

Es ist mithin zinnsaures Natron mit 9 Aeq. Wasser.

Zur Gewinnung des Zinnes aus Weichblechabfällen empfahl im Jahre 1849 E. Schunck[4]) drei Methoden, nämlich a) Behandlung der Abfälle mit einer siedenden Lösung von Natriumschwefelleber, wobei sich das Zinn unter Bildung von Zinnsulfid-Schwefelnatrium löst. Die durch Abdampfen erhaltenen Krystalle werden in einem Flammenofen durch Röstung in Zinnoxyd verwandelt, welches dann mittelst eines Zuschlages von Kohle und Soda oder Kalk

1) Jahresbericht 1859 p. 260.
2) Dullo, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 218.
3) G. Jonas, Polyt. Centralbl. 1865 p. 412; Chem. Centralbl. 1865 p. 607.
4) E. Schunck (1849), Chemic. Gazette 1849 p. 327; Dingl. Journ. CXIII p. 372.

reducirt wird. Die wesentlich aus Schwefelnatrium bestehende Schlacke lässt sich wieder auf Schwefelleber benutzen; b) man erhitzt die Abfälle in einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge, in welchem Falle unter Abscheiden von metallischem Blei zinnsaures Natron sich bildet[1]; c) man erhitzt die Abfälle mit einer gemischten Lösung von chromsaurem Kali und Aetzlauge, wobei sich grünes Chromoxyd unter Bildung von zinnsaurem Alkali niederschlägt. Dullo[2]) hat nun eine Modification des Verfahrens von Schunck sub a) beschrieben. Auch er benutzt die Eigenschaft des Zinnsulfids sich in Schwefelnatrium zu lösen, in dem Eisen unlöslich ist. Am besten füllt man einen mit Schwarzblech ausgeschlagenen Holzbottich mit den Abfällen, leitet ein Dampfrohr bis auf den Boden, setzt pro Ctr. Abfälle 6 Pfd. Schwefelblumen und 10 Pfd. kaustisches Natron in Wasser gelöst zu und kocht 1/2 Stunde. Es bildet sich etwas schwefelsaures Natron, etwas unterschwefligsaures Natron und das Zinn löst sich als Zinnsulfid-Schwefelnatrium. Wenn nöthig, wird der Zusatz an Schwefel und Natron nach ca. 1/2stündigem Kochen vermehrt. Kann die Flüssigkeit kein Zinn mehr aufnehmen, so lässt man sie sich in Thongefässen absetzen, dampft zur Trockne ab, glüht unter Luftzutritt, löst den Rückstand in Wasser und trennt das zinnsaure Natron durch Krystallisation vom schwefelsauren Natron. Das rückständige Eisen wird zur Beseitigung des Schwefeleisens mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser abgespült. Nach dem Vorschlage von Higgin[3]) (in Manchester) verfährt man auf folgende Weise: Behandelt man verzinntes Eisen mit Salzsäure, so wird das Eisen als das elektropositivere der beiden Metalle, vorzugsweise angegriffen; mischt man aber der Salzsäure eine gewisse Menge Natronsalpeter bei, so wird das Zinn stärker angegriffen; es bildet sich Zinnchlorid und die Lösung enthält gleichzeitig Chlornatrium und Chlorammonium. In Berührung mit dem vorhandenen überschüssigen Zinne verwandelt sich das Zinnchlorid in Zinnchlorür, während gleichzeitig eine geringe Menge Eisen, die sich stets auflöst, zu Oxydul reducirt wird. Aus der Lösung wird das Zinn durch Kreide als Oxydul gefällt, während das Eisen gelöst bleibt; das Zinnoxydul wird dann wie gewöhnlich durch Schmelzen mit Natronsalpeter und Aetznatron in zinnsaures Natron verwandelt. Die von ihrem Zinnüberzug befreiten Eisenblechschnitzel werden zum Fällen von Kupfer benutzt.

---

1) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 139 und 1857 p. 33.
2) Dullo, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 318.
3) Higgin, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 368.

Quecksilberpräparate.

R. Wagner[1]) erhielt durch Kochen von Zinnober mit einer barythydrathaltigen wässerigen Lösung von Bariumsulfhydrat eine farblose Lösung, aus welcher sich mit der Zeit hexogonale Tafeln von Schwefelquecksilber-Schwefelbarium abschieden, welche nach der Formel $BaS, HgS + 5HO$ zusammengesetzt, mithin der entsprechenden Kaliumverbindung[2]) analog waren. 0,922 Grm. der durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle gaben mit Essigsäure zersetzt 0,429 Grm. schwarzes Quecksilbersulfuret (HgS), entsprechend 46,53 Proc. Obige Formel verlangt 47,25 Proc. Nach den Beobachtungen von C. Barfoed[3]) ist das Quecksilbersulfid in Natriumsulfhydrat unlöslich. In Schwefelnatrium gelöst, kann es daher durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Die Fabrikation des Zinnobers zu Idria[4]) ist von S. Miszke[5]) beschrieben worden. Bei der Zinnoberbereitung bezweckt man zuerst die Erzeugung von schwarzem Quecksilbersulfid; diese geschieht durch Amalgamation des Schwefels mit Quecksilber, wobei immer ein Ueberschuss von Schwefel vorhanden sein muss, um das Quecksilber desto leichter mit demselben verbinden zu können, daher man von dem stöchiometrischen Verhältnisse abgeht und auf 84 Th. Quecksilber 16 Th. Schwefel giebt, um den möglichst kleinen Quecksilberverbrauch zu erzielen. Bei der Amalgamation (d. h. Tödtung. D. Red.) erfolgt die Verbindung des Schwefels mit dem Quecksilber nur mechanisch, zu dem sogenannten Mohr. Um diese Verbindung in eine chemische übergehen zu lassen, wird der Mohr bis auf 150° C. erhitzt, wobei ein Entzünden des Schwefels in Begleitung einer heftigen Detonirung und ein starkes Rauchen erfolgt. Der Mohr, aus welchem man durch mechanisches Pressen Quecksilber abscheiden konnte, zum Beweise, dass er hauptsächlich eine mechanische Verbindung war, verwandelt sich in eine dunkelviolette pulverförmige Masse, worin das Quecksilber mit dem Schwefel schon chemisch verbunden ist und aus welcher man durch mechanische Kraft kein Quecksilber mehr abscheiden kann. Der abgedampfte Mohr (amorphes Schwefelquecksilber mit Ueberschuss von Schwefel) wird aus gusseisernen

---

1) R. Wagner, Jahresbericht 1865 p. 214.

2) Jahresbericht 1856 p. 153.

3) C. Barfoed, Journ. für prakt. Chemie XCIII p. 248; Bullet. de la société chim. 1865 III p. 183; Zeitschrift für Chemie 1865 p. 97.

4) Vergl. die Beschreibung von Huyot, Jahresbericht 1855 p. 131.

5) Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1865 p. 371; Polyt. Centralbl. 1866 p. 47; Berg- und hüttenm. Zeit. 1866 p. 60.

Kolben in Helme, Röhren und Vorlagen als Stückzinnober sublimirt. In den Vorlagen findet man bei Anwendung neuer Sublimir-Kolben oft Spuren von reinem Quecksilber. Der Stückzinnober besteht aus krystallinischem Schwefelquecksilber und einem Ueberschuss von Schwefel; er ist strahlig krystallinisch, von dunkel cochenillrother Farbe, metallisch glänzend und leicht zerbrechlich. Behufs Erzeugung des Zinnobers als Farbe wird der Stückzinnober dem Mahlen unterworfen, und zwar geschieht das Mahlen unter Wasser, theils um das Verstäuben zu verhindern, theils um ein gleichförmiges Korn zu erhalten, was trocken nie erlangt werden kann. Die verschiedenen Nüancen der Schärfe und Lichte werden dadurch hervorgebracht, dass man den Zinnober mehrere Male durch den Stein durchlässt; so z. B. geht der chinesische zwei Mal, der dunkelrothe vier Mal, der hochrothe fünf Mal durch den Stein. Je öfter der Zinnober gemahlen wird, desto mehr wird das krystallinische Gefüge zerstört, desto heller wird die Farbe. Die letzte Operation besteht im Raffiniren, welches die Entfernung des überschüssigen Schwefels zum Zweck hat. Das Raffiniren geschieht mit Kalilauge; diese entzieht dem Zinnober den überschüssigen Schwefel und bildet Schwefelleber; durch Waschen mit reinem warmen Wasser werden die verschiedenen Salze der Lauge, da diese nicht ganz rein angewendet wird, sowie das Schwefelkalium entfernt und es bleibt der reine Zinnober mit scharlachrother Farbe.

Das ganze Verfahren zerfällt mithin in die Amalgamation oder Mohrbereitung, die Sublimation, das Mahlen und das Raffiniren; die einzelnen Arbeiten bestehen in Folgendem:

α) *Mohrbereitung.* Der Schwefel wird zuerst in einer Stampfe gepocht und fein gesiebt. Das Sieb ist erfahrungsgemäss am zweckmässigsten mit 25 bis 30 Fäden auf einen Zoll. Ist das Sieb weiter, daher der Schwefel gröber, so bindet sich das Quecksilber schwerer und es bleiben grosse Quecksilberkügelchen ungebunden; ist das Sieb enger, daher der Schwefel feiner, so schwimmt er auf der Oberfläche des Quecksilbers, ohne es zu binden. Im oben angeführten Verhältnisse wird der Schwefel sowol, als auch das Quecksilber abgewogen und in die Tonnen des Mohrbereitungs-Apparates hinein gegeben. Die Tonnen sind von Ulmenholz, mit eisernen Reifen wohl beschlagen, und ruhen auf zwei längs längeren Axen angebrachten Spindeln in einem horizontalen Lager. Die Tonnen haben inwendig prismatische hölzerne Hervorragungen (Federn), um mehr Abstossflächen zu erzielen. Der ganze Apparat besteht aus 18 Tonnen, von denen jedes 50 Pfd. von dem Gemenge (42 Quecksilber und 8 Schwefel) fasst; diese werden durch die Kraft eines unterschlächtigen Wasserrades, welches 15 Umdrehungen per Minute macht, in eine rotirende Bewegung gebracht; bei jeder Wasserradumdrehung machen die Tonnen vier Umdrehungen, jedoch

so, dass je zwei in entgegengesetzter Richtung erfolgen. Im Ganzen macht jede Tonne 60 Umdrehungen per Minute. Um das Durchsickern des Quecksilbers durch die Dauben der Tonnen zu verhindern, werden sie vor dem Einfüllen mit warmem Wasser besprengt. Da eine jede Tonne 50 Pfd. fasst und es deren 18 giebt, so werden auf ein Mal 756 Pfd. Quecksilber und 144 Pfd. Schwefel amalgamirt. Die Dauer der Rotirung kommt durchschnittlich auf 2 Stunden 44 Min., wobei der Mohr auf eine Temperatur von 25° R. gebracht wird. Die Differenz zwischen der Temperatur des Amalgamations-Locales und der des fertigen Mohres beträgt im Durchschnitt 24—25° C.; je höher die Temperatur, desto kürzer die Rotirungszeit. Das Produkt ist der **rohe Mohr**. Die Tonnen werden ausgehoben, der Mohr ausgeleert, abgewogen und in Portionen jede zu 20 Pfd. in eigens dazu bestimmte konisch geformte thönerne Tiegel gefüllt.

β) Sublimation. Zur Sublimirung des erzeugten rohen Mohres bestehen vier Sublimationsöfen (Zugflammöfen). In einem jeden Ofen sind sechs gusseiserne birnförmige Kolben, die auf Trageisen ruhen, angebracht; die Feuerung geschieht mit fein gespaltenem harten Brennholz. In die sechs Kolben eines jeden Ofens, deren gewöhnlich blos zwei im Betriebe sind, werden 6 Ctr. 30 Pfd. rohen Mohrs vertheilt, und zwar der Art, dass in jeden Kolben fünf ganze Mohrtiegel, jeder zu 20 Pfd., kommen, und ein Tiegel unter alle sechs Kolben gleichmässig vertheilt wird. Die Sublimation selbst zerfällt in drei Perioden: Abdampfen, Stücken und Sublimiren. Nachdem die Kolben gefüllt sind, werden sie mit blechernen Helmen bedeckt; an diese kommen thönerne Vorlagen, lose angesteckt, die Helme aber werden mit Ziegeln beschwert; darauf wird unter den Kolben gelinde und in der Art gefeuert, dass man zuerst die ersten zwei Kolben von der Flamme bespülen lässt und dann langsam gegen die anderen vorrückt. Nach einem unbedeutenden Zeitraum erfolgt die Entzündung des Schwefels in den ersten zwei Kolben, es schlingt sich eine Flamme mit einer starken Detonirung bei dem Helm heraus, worauf ein dicker Rauch und eine stärkere Flamme folgt. Von dieser Erscheinung des Rauches oder Dampfes wird auch diese Periode die *Abdampfungsperiode* genannt. Wenn diese bei den ersten zwei Kolben vorüber ist, wird mit dem Feuer gegen die folgenden zwei vorgerückt, und so weiter, bis bei allen sechs diese Erscheinung eingetreten ist.

Das Produkt heisst **abgedampfter Mohr**, wird ohne Unterbrechung der Arbeit in den Kolben gelassen und einer weiteren Umwandlung unterworfen. Wenn die Abdampfperiode vorüber ist, werden die blechernen Helme mit thönernen gewechselt und diese mit den Kränzen der Kolben lutirt; darauf folgt eine ziemlich starke Feuerung, jedoch unter allen Kolben auf ein Mal. In Folge der Feuerung ent-

zündet sich der Schwefel abermals, und nach ca. 2 Stunden 20 Min. ist die Temperatur so weit gestiegen, dass der überschüssige Schwefel beim Helmrohr hinüber destillirt und in Berührung mit der atmosphärischen Luft mit einer geringen Verpuffung sich entzündet; dies dient als Kennzeichen, um an die Helme Vorstösse (Röhren) und an diese die Vorlagen, beide von gebranntem Thon, anzustecken, welche Arbeit das Stücken heisst, daher diese Periode die *Stückperiode* genannt wird. Die Vorstösse und Vorlagen werden mit Lehm lutirt, letztere jedoch so, dass eine kleine Oeffnung zum Abziehen des flüchtigen überschüssigen Schwefels bleibt. Nun beginnt die Sublimation des Zinnobers, während welcher stark gefeuert wird. Wenn eine Schwefelflamme bei der frei gelassenen Oeffnung zu sehen ist, wird auch diese sorgfältig lutirt. Weil das Lutum bei der vorhandenen Temperatur bald trocknet, Sprünge bekommt und dann nicht mehr gut schliesst, so muss der Arbeiter während der ganzen *Sublimationsperiode* das Lutum feucht zu erhalten trachten. Der Stückzinnober setzt sich zuerst an den kältesten Stellen der Vorlagen und Vorstösse und sublimirt endlich auch in die Helme. Gegen Ende der Operation treten an der Zusammenstossungsfläche des Helmes mit dem Kolben blaue Flämmchen von Schwefel auf, die wieder verschwinden, welche Erscheinung als Kennzeichen der vollbrachten Sublimation anzusehen ist, daher man das Feuer ausgehen und den Ofen ganz abkühlen lässt. Darauf werden die Vorlagen, Röhren und Helme weggehoben. Die Vorlagen und Helme werden zerschlagen, aus den Röhren jedoch lässt sich der Zinnober ausstossen, daher diese für die folgende Sublimation wieder benutzt werden können. Die Scherben werden von dem anhaftenden Zinnober sorgfältig mit Pinsel und Messer geputzt. Die Produkte sind Stückzinnober und Putzwerk. Letzteres wird bei der folgenden Sublimation zugetheilt. Das Sublimiren dauert im Durchschnitt 6 Stunden 48 Minuten, wovon 15 Minuten auf die Abdampfperiode, 2 Stunden 24 Minuten auf die Stückperiode und 4 Stunden 9 Minuten auf die eigentliche Sublimationsperiode entfallen. Was die Ansammlung des Stückzinnobers betrifft, so kann man annehmen, dass sie sich in den Helmen auf 69 Proc., in den Röhren auf 26 Proc. und in den Vorlagen auf 3 Proc. beläuft.

γ) *Mahlen.* Der bei der Sublimation gewonnene Stückzinnober wird behufs Zerkleinerung auf Mühlen gemahlen. Die Mühlen, deren es sechs giebt und von denen jede für sich durch ein unterschlächtiges Wasserrad in Bewegung gesetzt wird, bestehen aus einem fest liegenden Unterstein und einem sich bewegenden Oberstein, der in einem hölzernen Mantel läuft; beide Steine sind geschärft, sonst sind sie analog den Getreidemühlen. Wie bereits bemerkt, geschieht das Mahlen unter Wasser, theils um Verstäubung zu verhüten, theils

um ein gleichmässiges Korn zu erzielen. Beim ersten Durchlassen der grossen Stücke wird der Zwischenraum zwischen dem Ober- und Unterstein etwas grösser gemacht, beim zweiten aber kleiner, und stets Wasser zugesetzt. Die zerdrückte Masse drängt sich beim Spunde, der sich am Untersteine befindet, heraus, ausserdem wird vom Arbeiter durch Hin- und Herschieben eines Holzes im Spunde nachgeholfen. Unter den Spund wird eine thönerne Mehlschüssel gestellt und darin die zerdrückte Masse (Vermillon) aufgefangen. Die Temperatur des ausgehenden Vermillons beträgt durchschnittlich 38° C. und die des Locales 15° C., wobei das Wasserrad 5 und der Stein 40 Umdrehungen per Minute macht. Je heller man den Zinnober haben will, desto öfter muss er den Stein passiren, jedoch hat dies seine Grenze und überschreitet die Zahl 5 nicht.

δ) *Raffiniren.* Diese Operation zerfällt in: 1) die Bereitung der Lauge, 2) das Kochen des Vermillons in der bereiteten Lauge, und 3) das Aussüssen. 1) Die Lauge wird in hölzernen Bottichen (10 Metzen Fassungsvermögen) mit zwei Böden, von denen der obere durchlöchert ist und zwischen denen Stroh als Filter sich befindet, durch Maceration der Buchenasche oder der Potasche gewonnen. Bei jedem Bottiche befindet sich seitwärts unterhalb ein Spund zum Abzapfen der Lauge. Die Stärke der Lauge ist 10 bis 13° B., je nach der Qualität des Zinnobers verschieden. Zum Raffiniren des hochrothen braucht man die Lauge von 10, des dunkelrothen von 11 und des chinesischen von 13° B. Stärke. 2) Nachdem der Zinnober (je nach der Farbenqualität, die man erzielen will) oft genug den Stein passirt hat, wird er, und zwar von je drei Steinen (6 Ctr.), in einen Bottich geschüttet, wo er sich am Boden absetzt; das Wasser wird mittelst eines Hahnes abgelassen. Der abgesetzte Zinnober wird in Partien von ungefähr 2 Ctr. ausgeschöpft und in einen kleinen eisernen Kessel gethan. Auf diese Quantität werden nun 45 Pfd. kohlensaure Kalilauge in der nöthigen Concentration gegossen, dann wird der Kessel bis zum Sieden der Lauge geheizt und diese ca. 10 Minuten im siedenden Zustande erhalten. Nachdem dieses geschehen, wird der Zinnober ausgeschöpft und in einen frischen Bottich gebracht. Ebenso verfährt man mit dem übrigen Zinnober, bis die ganzen 6 Ctr. in der Lauge gekocht und in die frischen Bottiche gebracht worden sind. Nun lässt man den Zinnober am Boden sich absetzen; die Lauge [Fünffach-Schwefelkalium [1])] wird dann durch den Hahn abgelassen. 3) Durch eiserne Röhren, welche mit einem Kessel communiciren, worin man Wasser erhitzt hat, wird nun heisses Wasser darauf geleitet; der Zinnober wird digerirt

1) Ohne Zweifel enthält die ablaufende Lauge Schwefelquecksilber gelöst. D. Red.

und dann lässt man ihn wieder sich am Boden absetzen; dieses Verfahren wiederholt sich vier Mal; nach jedem Daraufgiessen von heissem Wasser wird digerirt und gewartet, bis er sich absetzt, sodann das Wasser abgeleitet. Das Wasser wird jedes Mal durch eine auf einen hölzernen Rahmen gespannte Leinwand durchgeseiht. Darauf wiederholt man dasselbe Verfahren mit kaltem Wasser 4 bis 6 Mal, im Ganzen so lange, bis das Wasser ganz klar ist und den am Boden abgesetzten Zinnober deutlich zu sehen gestattet; endlich wird das letzte Wasser abgezapft. Der Zinnober wird dann ausgeschöpft, in flache thönerne Schüsseln gegeben, diese auf den Trockenherd gestellt und bei einer Temperatur von 70 bis 90° C. getrocknet. In zwei bis drei Tagen ist er trocken. Das Gewicht einer Trockenschüssel beläuft sich auf 5 Pfd. und eine solche fasst durchschnittlich 19 Pfd. an nassem und 15 Pfd. an trocknem Vermillon. Das Quantum des aus einer Schüssel zu verdampfenden Wassers beläuft sich durchschnittlich auf 4 Pfd. Der Feuchtigkeitsgrad des zu trocknenden Vermillons beträgt 21 Proc. Die Erfahrung lehrt, dass, je reiner der nasse Vermillon, desto mehr Wasser enthält er, und daher ein desto kleineres Quantum geht in eine Schüssel. Der getrocknete Vermillon backt auf dem Trockenherde etwas zusammen; um den erwünschten Aggregatzustand zu erhalten, wird er auf einem grossen Trog mit hölzernen Handwalzen von einem Arbeiter zermahlen und dann in einem Schiebkasten gesiebt. Der ganz fertige Vermillon wird je nach der Gattung entweder in Leder oder in Kisten verpackt.

Zinkpräparate.

Rinmann's Grün[1]), eine Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul, wird gegenwärtig[2]) als metallurgisches Nebenprodukt bei der Nickelgewinnung aus nickel- und kobalthaltigem Kupfersteine durch Schwefelsäurelaugerei gewonnen.

Ueber die Bereitung des Suersen'schen Zahncementes, welcher von Sorel[3]) zuerst dargestellt und dann von Feichtinger[4]) und Helm[5]) untersucht wurde, sind nun von Dullo[6]) weitere

1) Jahresbericht 1856 p. 158.
2) Jahresbericht 1865 p. 172.
3) Jahresbericht 1855 p. 130; 1856 p. 152.
4) Jahresbericht 1858 p. 229.
5) Jahresbericht 1859 p. 247.
6) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 20; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 545; Polyt. Centralbl. 1365 p. 814; Polyt. Notizblatt 1865 p. 272; Chem. Centralbl. 1865 p. 813.

Mittheilungen gemacht worden. Es ist bekannt, sagt er, dass das basische Chlorzink nur dann fest und sehr widerstandsfähig und hart wird, wenn das mit dem neutralen Chlorzink gemischte Zinkoxyd sehr dicht und schwer ist. In Rücksicht hierauf giebt der Verf. an, wie man verfahren muss, um ein zu diesem Zwecke geeignetes Zinkoxyd zu erhalten, das von so dichtem Aggregatzustande ist, wie dem Verf. ein auf andere Weise dargestelltes Zinkoxyd nicht bekannt ist. Man löst schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol) in Wasser und setzt so viel Aetznatronlauge hinzu, als nöthig ist, um das zuerst niederfallende Zinkoxydhydrat zu lösen. Einen grossen Ueberschuss von Natronlösung muss man dabei vermeiden. Sobald die Lösung des Zinkoxydhydrats bewirkt ist, kocht man einige Minuten, wonach sich das ganze gelöste Zinkoxyd ausscheidet, welches wegen seiner Dichtigkeit und Schwere sich schnell absetzt und leicht auswaschen lässt. Mischt man dieses Zinkoxyd mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink, so erhält man ein Cement, der allen Ansprüchen genügt.

Arsenpräparate.

Girardin[1]) bespricht die Uebelstände des Vorkommens von arseniger Säure in dem sauren arsensauren Kali[2]) der Zeugdruckereien, welches bekanntlich als Aetzbeize (*rougeant chemical-dicharge*) Anwendung findet. Dieses Salz wird in den chemischen Fabriken bekanntlich durch Calciniren eines Gemenges von Salpeter und arseniger Säure in gusseisernen Cylindern, Auslaugen der calcinirten Masse mit Wasser und Abdampfen der Lauge dargestellt, wobei man weisse Krystallkrusten erhält, welche in den Handel kommen. Ist der Salpeter in unzureichender Menge angewendet worden oder wurde das Glühen nicht lange genug fortgesetzt, so kommt es mitunter vor, dass das Präparat noch unzersetzte arsenige Säure enthält, deren Gegenwart bei der Anwendung als Aetzbeize höchst nachtheilig wirken kann. Die arsenige Säure besitzt nämlich die Eigenschaft auf nassem Wege mehrere Metalloxyde entweder zu einer niedrigen Oxydationsstufe oder selbst zu Metall zu reduciren. Diese nachtheilige Eigenschaft äussert sich besonders bei Gegenwart von Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Das Kupferoxyd geht dabei in Kupferoxydul, beide letzteren Oxyde in Metalle über. Die beiden Chlorverbindungen des Quecksilbers werden durch arsenige Säure gleichfalls reducirt, besonders wenn gleichzeitig saures arsensaures Kali vorhanden

1) Girardin, Bulletin de la société d'encouragement 1865 p. 36; Monit. scientif. 1865 p. 521.
2) Jahresbericht 1864 p. 280.

ist, welches die Lösung der arsenigen Säure befördert. Reines saures arsensaures Kali ist ohne Einfluss auf eine Quecksilberchloridlösung, so wie aber etwas arsenige Säure vorhanden ist, trübt sich die Flüssigkeit sofort und bewirkt die Bildung eines schwarzen Niederschlages von metallischem Quecksilber. Der Verf. führt einen eclatanten Fall an, in welchem ein mit arseniger Säure verunreinigtes saures arsensaures Kali Veranlassung zu einem Processe zwischen dem chemischen Fabrikanten und dem Zeugdrucker gegeben hat.

J. Girardin[1]) theilt eine Methode zur Darstellung der Arsensäure mit. Scheele[2]), welcher die Arsensäure im Jahre 1775 entdeckte, erhielt sie, indem er entweder die arsenige Säure in Chlorwasser auflöste, oder Chlorgas in eine Auflösung von arseniger Säure leitete. Auch die Salpetersäure wurde von demselben zur Darstellung der Arsensäure benutzt; nur löste er, um eine raschere Einwirkung derselben zu erzielen, die arsenige Säure vorher in Salzsäure auf und setzte dieser Lösung die Salpetersäure zu. Dieses letztere Verfahren von Scheele, wie es von Bucholz[3]) abgeändert wurde, befolgt man noch immer in den Laboratorien. Es ist jedoch langwieriger und weniger bequem als dasjenige, welches in der Anwendung des Chlors besteht. Der Verf. hat diese Verfahrungsarten vergleichend geprüft und dabei Folgendes beobachtet: Wenn man Chlorgas in Wasser leitet, worin eine beträchtliche Menge arseniger Säure als feines Pulver suspendirt ist, so löst sich letzteres nach und nach in der Flüssigkeit auf und verschwindet endlich ganz. Die klare Flüssigkeit enthält nur noch Arsensäure, gemischt mit Salzsäure. Durch Abdampfen in einer Porcellanschale erhält man eine Masse sehr reiner Arsensäure, welche keine Spur arseniger Säure zurückbehält, und deren Gewicht demjenigen der angewandten arsenigen Säure fast genau entspricht. Da sich jedoch hierbei die arsenige Säure wegen der Dichtigkeit ihres Pulvers ziemlich langsam auflöst und man überdies eine grosse Menge Chlor verliert, so ist es vorzuziehen, reine Salzsäure in der Siedhitze mit arseniger Säure zu sättigen und in die noch heisse Auflösung einen Strom Chlorgas zu leiten. Man hört mit dem Einleiten von Chlorgas auf, wenn eine kleine Probe der Flüssigkeit, nachdem sie mit Kali neutralisirt worden ist, eine Auflösung von doppelt chromsaurem Kali nicht mehr grün färbt, ein Beweis, dass keine arsenige Säure mehr vorhanden ist. Alsdann destillirt man die Flüssigkeit

---

1) J. Girardin, Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 36; Monit. scientif. 1865 p. 523; Dingl. Journ. CLXXVI p. 47, 407; Polyt. Centralbl. 1865 p. 813; Chem. Centralbl. 1865 p. 670; Polyt. Notizblatt 1865 p. 165.

2) Opuscula II p. 28.

3) Gmelin, Handb. der Chemie Bd. II p. 685.

in einer Retorte, um den grösseren Theil der Salzsäure zu sammeln, und dampft endlich die syrupartige Flüssigkeit in einer Porcellanschale vollends ein. Dieses Verfahren ist weniger kostspielig und leichter ausführbar als das in den Laboratorien gebräuchliche, daher es der Verf. den Fabrikanten chemischer Produkte empfiehlt[1]). (Arsenigsaurer Baryt geht beim Glühen an der Luft in arsensaures Salz über, aus welchem durch Zersetzen mit Schwefelsäure Arsensäure erhalten werden kann. d. Red.)

Silberpräparate.

Um aus photographischen Bädern das Silber wieder zu gewinnen, verfährt man nach H. Schwarz[2]) auf folgende Weise: Hat man eine Lösung von salpetersaurem Silber in sehr verdünntem Zustande und setzt, um das Silber als Chlorsilber zu fällen, zu viel Kochsalz zu, so bleibt das Chlorsilber theilweise in der Kochsalzlösung gelöst, wenigstens setzt sich der Silberniederschlag nur sehr langsam ab und man muss daher die milchige Flüssigkeit längere Zeit an einem warmen Orte stehen lassen. Das einfachste und beste Mittel, um das Silber auch aus den Bädern, die mit unterschwefligsaurem Natron verunreinigt sind, zu fällen, ist die Anwendung von Zink, welches das Silber reducirt. Hierfür kann man wahrscheinlich mit Vortheil den fein zertheilten Zinkstaub benutzen, welchen der Verfasser schon früher erwähnt hat. Derselbe besitzt eine so grosse metallische Oberfläche, dass er die Reduktion sehr energisch bewirkt. Ein Ueberschuss schadet nicht, da man denselben leicht durch verdünnte Schwefelsäure entfernt. Die kleine Menge Blei, welche ihm beigemischt ist, bleibt freilich zurück, kann aber beim Einschmelzen des Silbers leicht durch etwas Salpeter oxydirt werden; der gleichfalls zugeschlagene Borax löst das Bleioxyd auf und giebt damit eine gut geflossene Schlacke.

Um Silber leicht und bequem zu bestimmen, namentlich für die photographische Praxis, empfiehlt H. Vogel[3]) statt der Gay-Lussac'schen Titrirmethode mit Kochsalz, die bei Gegenwart von organischen Substanzen ungenau und bei der der Endpunkt der

---

1) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 281.

2) H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 4; Polyt. Centralbl. 1865 p. 551.

3) H. Vogel, Poggend. Annal. CXXIV p. 347; Dingl. Journ. CLXXVI p. 31; CLXXVII p. 250; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 315; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1865 p. 60; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 176; Polyt. Centralbl. 1865 p. 607; Chem. Centralbl. 1865 p. 301.

Fällung nur schwer wahrzunehmen sei, während sie durch die — bei sauren Flüssigkeiten nicht statthafte — Anwendung des chromsauren Kali als Indicator complicirt werde, die Anwendung von Jodkalium als Fällungsmittel und von salpetrige Säure haltiger Salpetersäure und Stärkelösung als Indicator. Beim Mischen einer Silberlösung mit den letzteren beiden Flüssigkeiten bildet sich durch Jodkalium Jodsilber, welches niederfällt und Jodstärke, welche die ganze Flüssigkeit blau oder blaugrün färbt; so lange aber noch die geringste Spur Silberlösung im Ueberschusse vorhanden ist, verschwindet diese Färbung beim Umschütteln augenblicklich, während sie von dem Punkte an, wo alles Silber gefällt ist, dauernd ist. Zur Darstellung der Probeflüssigkeit werden 10 Grm. chemisch reines Jodkalium in destillirtem Wasser gelöst und in einem Messcylinder auf 1023,4 Kubikcentim. verdünnt; 100 Kubikcentim. dieser Lösung entsprechen genau 1 Grm. Silbernitrat. Die salpetrige Säure haltende Salpetersäure wird durch Lösen von 1 Grm. Eisenvitriol in 1000 Grm. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und die Stärkelösung aus 1 Th. Stärke, 100 Th. Wasser und 20 Th. reiner Salpetersäure dargestellt. Bei der Probe bringt man 1 Kubikcentim. der zu prüfenden Silberlösung in ein Bechergläschen, setzt dann 1 Kubikcentim. Salpetersäure und 10—12 Tropfen Stärke zu und titrirt mit dem Jodkalium. Die Genauigkeit dieser Methode wird durch Gegenwart von Säuren, organischen Substanzen etc. nicht beinträchtigt und ist nur bei Gegenwart von Substanzen, welche die Jodfärbung zerstören, wie Quecksilbersalze, Zinnoxydul arsenige Säure etc. oder die Lösung färben wie z. B. Kupfer, nicht anwendbar. Hauptbedingung bei Anwendung dieser Probe ist die gute Beschaffenheit der Stärke und der Salpetersäure. Ist eines oder das andere verdorben, so tritt die blaue Reaktion nicht ein.

Goldpräparate.

Auf der Dubliner internationalen Ausstellung des Jahres 1865 hatten die Herren Johnson, Matthey & Comp in London das Goldchlorid von glänzender Orangefarbe und in deutlichen Nadeln vollkommen trocken geliefert [1]). Um das Goldchlorid (das sogenannte saure Goldchlorid, eine Verbindung von Goldchlorid und Salzsäure) von diesem Ansehen zu erhalten, muss man einen besonderen Kunstgriff anwenden. Da das Goldchlorid ein sehr lösliches und zerfliessendes Salz ist, so pflegt man die Goldlösung so weit abzudampfen, dass sie beim Erkalten zu einer dunkelrothen und krystallinischen Masse er-

---

1) Chemic. News 1865 Juny p. 283; Dingl. Journ. CLXXVII p. 327; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1370; Polyt. Notizbl. 1865 p. 320.

starrt. Lässt man aber die Lösung langsam abkühlen, ohne den Punkt abzuwarten, wo sie wirklich erstarrt und giesst dann von den schon gebildeten Krystallen den noch flüssigen Theil ab, so erhält man eine Masse von den glänzendsten Farben, welche aus einem Netzwerk deutlicher Prismen besteht. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist weniger hygroskopisch, als das gewöhnliche Salz.

Zur Prüfung des Goldsalzes[1]) und des Goldchlorids auf ihre Reinheit benutzte man[2]) das Verhalten zu Alkohol, in welchem sich Goldsalz und Goldchlorid lösen, nicht aber das Kochsalz. Das überschüssige Kochsalz bleibt somit beim Schütteln des Präparates mit Alkohol gelöst zurück.

J. Spiller[3]) fand die Beobachtung von A. Reynolds[4]) bestätigt, nach welcher metallisches Gold beim Digeriren in der Wärme mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Salpetersäure zu einer gelben Flüssigkeit sich löst, die beim Verdünnen mit Wasser das Metall als violettes oder braunes Pulver wieder fallen lässt.

---

1) Jahresbericht 1864 p. 306.

2) Berliner photograph. Mittheil. 1864 p. 90; Dingl. Journ. CLXXVII p. 251.

3) J. Spiller, Chemical News X p. 173; Dingl. Journ. CLXXXIV p. 380; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 116.

4) A. Reynolds, Chemic. News IX p. 155.

β) *Organisch-chemische Präparate.*

Ameisensäure.

Die Ameisensäure und der Ameisensäureäther werden seit einigen Jahren im Grossen dargestellt und technisch verwendet. Die Methoden der Darstellung der Ameisensäure, die unter den vielen vorgeschlagenen *allein* sich bewährt haben, sind folgende zwei:

a) Oxydation des reinen Holzgeistes (nach Art der Schnellessigfabrikation) zu Ameisensäure, ein Verfahren, welches schon von Döbereiner vorgeschlagen und im Jahre 1856 [1]) von neuem empfohlen wurde. Es hat die Schattenseite, dass die Darstellung von reinem (namentlich acetonfreiem) Holzgeist eine kostspielige ist und die Oxydation desselben zu Ameisensäure weit weniger schnell und vollständig als die des Alkohols zur Essigsäure geschieht. Der Grund davon ist wol darin zu suchen, dass auch der „reine" Holzgeist noch Spuren von Carbolsäure und ähnlichen Verbindungen enthält, welche die Sauerstoffaufnahme durch den Holzgeist hindern, ferner, dass, wie Jodin's [2]) wichtige Untersuchungen zeigen, die Ameisensäurebildung nicht wie die analoge Essigbildung durch vegetabilische Gebilde wie *Mycoderma* [3]) etc. unterstützt werden kann.

b) Zersetzung der krystallisirten Oxalsäure. Die Beobachtung, dass Oxalsäure, wenn man sie mit gewissen indifferenten Körpern, wie mit Quarzsand, gemengt, der Destillation unterwirft, in Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt, ist, unseres Wissens zuerst von Ch. Gerhardt [4]) gemacht worden. Berthelot [5]) schlug später vor, anstatt des Sandes Glycerin anzuwenden. Letztere Modification

1) Jahresbericht 1856 p. 277.
2) Jodin, Compt. rend. LXI p. 412; Monit. scientif. 1866 p. 66.
3) Jahresbericht 1862 p. 503.
4) Ch. Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie, Leipzig 1854 Bd. I p. 262.
5) Jahresbericht 1856 p. 276.

hat, seitdem namentlich die Oxalsäure als Zersetzungsprodukt der Cellulose mittelst schmelzendem Alkalihydrat dargestellt wird, alle übrigen Methoden der Ameisensäuredarstellung verdrängt.

Lorin[1]) hat es sich nun in jüngster Zeit zur Aufgabe gemacht die gegenseitige Einwirkung des Glycerins und der Oxalsäure zu studiren, zum Zweck der technischen Darstellung der Ameisensäure und des Ameisenäthers. Die Ergebnisse seiner Arbeiten sind folgende:

Berthelot schlug seiner Zeit vor, in eine Retorte 10 Th. Oxalsäure, 10 Th. syrupartiges Glycerin und 1 oder 2 Th. Wasser zu bringen, dieselbe mit einer Vorlage zu versehen und auf 100° C. zu erhitzen; bald entwickelt sich Kohlensäure mit lebhaftem Aufbrausen. Nach beiläufig 15 Stunden ist die Reaktion beendigt, eine kleine Menge mit Ameisensäure gesättigtes Wasser ist überdestillirt und in der Retorte bleibt das Glycerin zurück, welches fast sämmtliche gebildete Ameisensäure enthält; um dieselbe aus dem Glycerin auszuziehen, setzt man der Flüssigkeit in der Retorte 5 Th. Wasser zu, und destillirt, indem man das Wasser in dem Maasse ersetzt als es verdampft. Auf diese Weise führt man fort, bis man 60 bis 70 Th. destillirte Flüssigkeit gesammelt hat, wonach sich fast alle Ameisensäure mit dem Wasser verflüchtigt hat und nur das Glycerin in der Retorte zurück bleibt. Der Verf. bemühte sich nun zunächst, dieses Verfahren in der Art abzuändern, dass der Zusatz von Wasser behufs der Abscheidung der Ameisensäure entbehrlich sei und das Verfahren direct concentrirte Ameisensäure darzustellen gestatte. Es gelang ihm, diese Aufgabe zu lösen, indem er die Wirkung der krystallisirten Oxalsäure auf Glycerin, demselben portionenweise zugesetzt, studirte, wobei er fand, dass die Oxalsäure in dem Verhältniss, als sie zugesetzt wird, fortwährend in Wasser, Kohlensäure und Ameisensäure zerfällt. Er theilt nun folgende Methoden zur Bereitung mehr oder weniger concentrirter Ameisensäure mit.

a) Technische Darstellung der Ameisensäure von 56 Proc. Das Gemenge von krystallisirter Oxalsäure mit wasserfreiem oder auch mit käuflichem Glycerin wird zunächst erhitzt; die Reaktion beginnt bei 75° C. und ist bei 90° in voller Thätigkeit. Unter Entwickelung von Kohlensäure geht eine wässerige Lösung von Ameisensäure über. Einige Zeit nach dem Aufhören der Kohlensäure-Entwickelung setzt man wieder eine Portion Oxalsäure zu, worauf die Zersetzung von Neuem beginnt, indem wieder eine wässerige Flüssigkeit übergeht, die aber

1) Lorin, Compt. rend. LXI p. 382 et 386; Monit. scientif. 1865 p. 1055; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 300 und 304; Polyt. Centralbl. 1866 p. 59; Chem. Centralbl. 1865 p. 1004 und 1056; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 488.

reicher an Ameisensäure ist. Man fährt in dieser Weise mit portionenweisem Zusetzen von Oxalsäure und Erhitzen der Mischung fort, wobei der Ameisensäuregehalt des Destillats immer grösser wird, bis er endlich die von der Theorie angegebene Grenze, 56 Proc., erreicht. Die Gleichung $C_4H_2O_8, 4HO = C_2H_2O_4 + 4HO + C_2O_4$ ergiebt nämlich, dass 126 Grm. Oxalsäure 82 Grm. wässrige Ameisensäure liefern, welche 56 Proc. wasserfreie Säure enthält. Die Existenz dieser Grenze ist die Folge der wiederholten und successiven Verbindung der von dem Glycrin zurück gehaltenen Ameisensäure mit diesem dreiatomigen Alkohol; dass eine solche Verbindung stattfindet, wird besonders durch die Thatsache bewiesen, dass die aus dem Glycerin eliminirte Wassermenge in jeder der succesiven Phasen der Reaktion der Quantität der fixirten Ameisensäure äquivalent ist.

In einer ersten Versuchsreihe betrug der Gehalt der von jedem Kilogrm. Oxalsäure — die in Portionen von 250 Grm. zugesetzt wurde — gelieferten wässerigen Ameisensäure 24, 44, 53 Proc.; in einer zweiten Versuchsreihe 17, 33, 41, 46, 50 und 51,5 Proc.; der Gehalt steigt zu Anfang der Operation rascher als nachher. Der durch diese Versuche in den ersten Produkten nachgewiesene Ueberschuss von Wasser scheint demnach von der Bildung einer Verbindung von Glycerin und Ameisensäure herzurühren; erst von dem Moment an, wo diese Verbindung nicht mehr entsteht, wird der Ameisensäuregehalt des Destillats constant. Die Grenze der Sättigung entspricht 70 Proc. derjenigen Quantität Ameisensäure, welche erforderlich sein würde, um das ganze Glycerin zu sättigen, nämlich mit demselben ein Monoformin zu bilden.

Diese Bereitung der Ameisensäure geht ununterbrochen und so regelmässig von statten, dass sie eine leicht ausführbare chemische Operation bildet. Man braucht sich nicht speciell um die Temperatur zu bekümmern, denn die Kohlensäure-Entwickelung zeigt den Gang der Operation an. Indem man 1 Kilogrm. Glycerin anwendet und die Oxalsäure in Portionen von 250 Grm. zusetzt, gelangt man bald dahin, für jedes (nun, wie es scheint, auf ein Mal zuzusetzende) Kilogrm. Oxalsäure 650 Grm. Ameisensäure von 56 Proc. zu erhalten. Es ist übrigens leicht ersichtlich, dass hierbei die Ameisensäure von 25 Proc. nicht höher zu stehen kommt als ein gleiches Gewicht Oxalsäure; denn nachdem der Verfasser bei einer Versuchsreihe die einzelnen, von je 1 Kilogrm. Oxalsäure herrührenden Portionen des Destillats durch Wasserzusatz auf das Volum eines Liters gebracht hatte, ergaben dieselben den Gehalt von 21, 26, 31, 33 und 34 Proc. Nach erfolgter Sättigung des Glycerins liefert 1 Kilogrm. Oxalsäure 1,5 Kilogrm. Ameisensäure von 25 Proc. Man kann die Operation beliebig lang ohne Unterbrechung fortsetzen, und nur wegen der unvermeidlichen

Verluste und der Verunreinigungen der Oxalsäure ist es endlich nöthig, eine neue Portion Glycerin anzuwenden. Der Verfasser gebrauchte mehrere Monate lang dasselbe Glycerin, obschon die Operation ununterbrochen, Tag und Nacht hindurch, im Gange blieb.

β) *Ameisensäure von 75 Proc.* Indem man auf gesättigtes Glycerin entwässerte Oxalsäure wirken lässt, kann man Ameisensäure von durchschnittlich 75 Proc. erhalten. Man muss die Mischung aber sehr vorsichtig erwärmen, um Aufblähen zu verhüten, da die Zersetzung der Oxalsäure schon unter 50° beginnt.

γ) *Krystallisirbares Ameisensäurehydrat.* Das Ameisensäurehydrat hat man bekanntlich bisher durch Zersetzung des ameisensauren Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt, was eine langwierige und mühsame Operation ist. Der Verf. ersetzte das ameisensaure Bleioxyd durch ameisensaures Kupferoxyd, ein verhältnissmässig leicht lösliches, leicht krystallisirbares und leicht zu entwässerndes Salz, welches sich leicht durch Schwefelwasserstoff zersetzen lässt und dabei die der Theorie entsprechende Menge Ameisensäure liefert. Später benutzte er um die 25 Proc. Wasser aus der Ameisensäure wegzunehmen, entwässerte Oxalsäure. Lässt man solche auf Ameisensäure von 70 Proc. wirken, so erhöht sich die Temperatur, die Mischung wird bei vorsichtigem Erwärmen flüssig, und wenn man sie dann stehen lässt, so krystallisirt sie; indem man darauf den flüssigen Theil decantirt und destillirt, um die aufgelöste Oxalsäure abzuscheiden, erhält man Ameisensäure von nahezu 100 Proc. welche durch angemessene Temperaturerniedrigung krystallisirte Ameisensäure liefert.

δ) *Verschiedene Versuche.* Im Laufe dieser Untersuchung hat der Verf. noch folgende Thatsachen beobachtet: 1) Von allen ameisensauren Salzen liefert nur das ameisensaure Kupferoxyd bei der Zersetzung durch Erhitzen Ameisensäure von einem bestimmten Concentrationsgrade, 82 Proc. 2) Der Verf. erhielt, welche Vorsichtsmaassregeln er auch anwenden mochte, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ameisensaure Salze selten eine Säure von 70 Proc., und immer nur in verhältnissmässig geringer Menge. Bei Anwendung von zweifachameisensaurem Salze war er nicht glücklicher. 3) Die Spaltung der gewöhnlichen oder der entwässerten Ameisensäure unter dem Einfluss von Essigsäure und Ameisensäure könnte zur Darstellung der Ameisensäure benutzt werden. 4) Durch vorsichtiges Erhitzen entwässerter Oxalsäure erhielt der Verf. bei einem Versuche eine erhebliche Menge Ameisensäure von 55 Proc. 5) Die Anwendung der Schwefelsäure als Absorptionsmittel des Wasserdampfes bietet in theoretischer Hinsicht einiges Interesse dar. Der Verf. operirte im November und December bei der Temperatur des Laboratoriums mit Ameisensäure von 57,5 Proc.; an jedem dritten Tage wurde eine Wägung und eine Titrirbe-

stimmung gemacht. Das Wasser wurde immer rascher absorbirt als die Säure; nachdem der Gehalt der letzteren bis auf 63 Proc. gestiegen war, hielt sich das Verhältniss zwischen Säure und Wasser an der Grenze 1,7. Dieses Verhältniss, welches von $^{46}/_{27}$ = 1,704 nur wenig abweicht, scheint die Existenz eines Ameisensäurehydrates $C_2H_2O_4$, 3HO anzudeuten.

Die Verbindungen der Ameisensäure mit den Aetherarten, welche, und zwar besonders das ameisensaure Amyloxyd, einen angenehmen Geruch besitzen und deshalb als Fruchtessenzen benutzt werden können, lassen sich auf folgende Weise wohlfeil darstellen: Man versetzt gesättigtes Glycerin gleichzeitig mit Oxalsäure und mit dem dem betreffenden Aether entsprechenden Alkohol in ungefähr äquivalenten Verhältnissen und erwärmt; die sich bildende Ameisensäure verbindet sich dann mit dem Aether des angewendeten Alkohols. Die Dämpfe werden in die Retorte zurückgeleitet. Erst einige Zeit nach beendigter Zersetzung der Oxalsäure destillirt man. Der so erhaltene Aether wird in gewöhnlicher Weise gereinigt. 500 Grm. Amylalkohol gaben dem Verf. fast das nämliche Gewicht an ameisensaurem Amyläther.

Oxalsäure.

Die Methode der Oxalsäurebereitung aus Sägespänen und Alkalihydrat[1]) wird nun auch in Berlin bei Dr. Kunheim[2]) ausgeübt. Theoretisch sollte bei dieser Methode nur die Schwefelsäure und der Kalk verloren gehen, in der Praxis jedoch stellen sich namhafte Verluste an Kali und Natron heraus. — Ward[3]) giebt Beiträge zur Theorie der neuen Oxalsäurebereitung, namentlich warum man, um ein gutes Resultat zu erzielen, ein Gemenge von Kali und Natron anwenden müsse. Er glaubt, dass das Kali in Folge seines grösseren Lösungsvermögens die Cellulose zu lockern beginne und sie in einen Zustand überführe, in welchem sie erst von dem Natron angegriffen werden könne. Das Natron vollende die Zersetzung der Cellulose, sei aber nicht im Stande, dieselbe einzuleiten. Würde diese Theorie, sagt A. W. Hofmann, durch den Versuch ihre Bestätigung finden, so wäre sie ausgedehnter Anwendungen fähig; sie würde unter anderem zum Aufsuchen und zur Anwendung von Gemengen von Substanzen führen, bestehend aus einem minder kräftigen Agens zum Beginn und

1) Jahresbericht 1858 p. 119 und 427; 1862 p. 515; 1864 p. 492.
2) Vergl. Polyt. Centralbl. 1865 p. 677.
3) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 109 (oder in der von E. Kopp besorgten französischen Bearbeitung im Monit. scientif. 1865 p. 267).

eines schwächeren Agens zur Weiterführung und Vollendung einer beabsichtigten Reaktion. Wie dem nun auch sei, die Thatsache steht fest, dass das Gemisch der Alkalien im vorliegenden Falle einen Effekt hervorruft, welchen das Natron für sich nicht zu bewirken vermag.

Nach einem (für England ertheilten) Patente stellen Laurent, Casthelaz und Basset[1]) Oxalsäure aus thierischen Abfällen, namentlich Leder- und Hornabfällen so dar, dass sie dieselben zuerst mit verdünnter Säure (1 Th. Säure auf 4 Th. Wasser) und dann mit Salpetersäure von 36° B., welche mit dem 3—4fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, bei 80° C. behandeln. Ueber die ökonomische Seite dieses Verfahrens verlautet nichts.

Aldehyd.

Der Aldehyd (Acetylhydrür) C_2H_4O oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$, eine Verbindung, welche in neuerer Zeit zur Darstellung gewisser Anilinfarben angewendet wird, auch zur Herstellung von Silberspiegeln und zur Conservirung von Fleisch anzuwenden vorgeschlagen wurde, ist ein Oxydationsprodukt des Alkohols, welches durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Nach der von v. Liebig gegebenen Vorschrift stellt man es dar, indem man ein Gemenge von 6 Th. englischer Schwefelsäure, 4 Th. Wasser, 4 Th. Alkohol von 80 Proc. und 6 Th. Braunstein bei gelinder Wärme destillirt. Das Produkt wird in einer mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen und über Chlorcalcium rectificirt. Hierauf mischt man es mit Aether und sättigt es sodann durch Ammoniakgas. Es scheiden sich alsbald Krystalle von Aldehyd-Ammoniak aus, die in der geringsten Menge Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt werden. Das Destillat wird über Chlorcalcium bei einer Temperatur rectificirt, welche 25—30° nicht übersteigt. Nach C. Schmidt[2]) soll das nach dieser Methode dargestellte Präparat eine kleine Menge Oxaläther enthalten. Nach Gebr. Rogers[3]) erhält man den Aldehyd sehr rein, wenn man zu einem in einer Retorte befindlichen Gemenge von Alkohol und Kalibichromat tropfenweise Schwefelsäure setzt. Es ist dabei vortheilhaft, gleiche Theile Bichromat und Alkohol von 0,842 zu nehmen und zu dem Gemenge 1,3 Th. Schwefelsäure hinzufliessen zu lassen. Nach der von H. Hirzel[4]) herrührenden Modifikation dieses Verfahrens mischt man zunächst 350 Th. englische Schwefelsäure mit 150 Th. Wasser und setzt nach

1) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 387.
2) Annal. der Chemie und Pharm. LXXXIII p. 330.
3) Journ. für prakt. Chemie XL p. 248.
4) H. Hirzel, Polyt. Centralbl. 1865 p. 143.

dem Abkühlen 320 Th. Alkohol von 90° B. zu. Diese Mischung wird in ein gläsernes oder irdenes Gefäss gebracht, welches am Boden mit einem Hahn versehen ist und aus welchem man sie allmälig in ein Glasgefäss ausfliessen lässt; letzteres ist mit einer Oeffnung zum Einführen eines Glastrichters versehen und enthält 300 Th. gröblich gepulvertes Kalibichromat und 150 Th. Wasser. Es wird dann erhitzt und das Destillat in einen Kühlapparat geführt. Das so dargestellte Aldehyd wird zweimal rectificirt. Engelhardt[1]) schlägt vor, Aldehyd durch trockne Destillation von milchsauren Salzen darzustellen; vortheilhafter erscheint es nach Limpricht's Vorschlage, ein Gemenge gleicher Aequivalente ameisen- und essigsauren Kalkes der trocknen Destillation zu unterwerfen. Der Aldehyd ist in reinem Zustande eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruche, die bei 22° siedet und ein spec. Gewicht von 0,805 besitzt. An der Luft verändert sie sich schnell und geht in Essigsäure über. Mit einer ammoniakalischen Silberlösung erwärmt, scheidet der Aldehyd aus letzterer das Silber metallisch als Spiegel ab, daher die von v. Liebig gemachten Vorschläge zur Verwendung des Aldehyds zur Herstellung von Silberspiegeln. Was die Benutzung des Aldehyds zur Conservirung von Nahrungsmitteln betrifft, so sagte Dumas[2]) vor fast 20 Jahren: „Alles lässt vermuthen, dass der Aldehyd einst bei der Zubereitung und Aufbewahrung der Nahrungsmittel eine wichtige Rolle spielen werde; er absorbirt nämlich Sauerstoff und verwandelt sich dabei in Essig, also wirken hier zwei sehr kräftige Ursachen zur Conservirung zusammen.“ Leider ist diese Bemerkung von der Technik bis jetzt fast unbeachtet gelassen worden. Die Bereitung von Anilinblau aus Anilinroth und Aldehyd rührt von C. Lauth[3]) her.

Nitroglycerin (Sprengöl, Glonoïn).

Diese interessante Verbindung wurde im Jahre 1847 im Laboratorium von Prof. Pelouze in Paris durch den Chemiker Sobrero[4]) bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Bereitung des Knallmannits entdeckt, wobei er auch fand, dass ausser Glycerin auch Dextrin und Rohrzucker Knallpräparate gäben. Eine brauchbare Vorschrift zur Darstellung des Nitro- oder Knallglycerins erschien aber erst im

1) Annal. der Chemie und Pharm. LXX p. 241.

2) J. Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, Nürnberg 1850, Bd. VIII p. 1007.

3) Jahresbericht 1861 p. 533.

4) Sobrero, Compt. rend. XXIV p. 246. (Vergl. Journ. für prakt. Chemie LII p. 318, wo die Eigenschaften des neuen Knallpräparates — Pyroglycerin genannt — beschrieben werden.)

Jahre 1860[1]). Wie bekannt, ist dem Schweden **Alfred Nobel** zuerst die fabrikmässige Bereitung dieser Verbindung gelungen, die seit einem Jahre als Sprengmaterial anstatt des Sprengpulvers ausgedehnte Anwendung findet[2]).

Das Nitroglycerin hat die Formel $C_6H_5N_3O_{18}$ oder $\left.\begin{matrix} C_3\overset{'''}{H}_5 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_3$, es ist mithin wasserfreies Glycerin $\left.\begin{matrix} C_3\overset{'''}{H}_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$, in welchem 3 At. H durch 3 At. NO_4 ersetzt sind. Bei der Verbrennung desselben geben 100 Theile

Wasser	20 Th.
Kohlensäure	58 „
Sauerstoff	3,5 „
Stickstoff	18,5 „
	100,0 Th.

Da das specifische Gewicht des Sprengöls 1,6 ist, so giebt 1 Vol. davon bei der Verbrennung

Wasserdampf	554 Vol.
Kohlensäure	469 „
Sauerstoff	39 „
Stickstoff	236 „
	1298 Vol.

Nach der Angabe **Nobel's** werden bei der Entzündung des Sprengöls diese Gase auf das Achtfache ihres Volumens ausgedehnt. Mithin gäbe 1 Vol. Sprengöl 10,384 Vol. Gase, während 1 Vol. Pulver nur 800 Vol. bilde. Die Kraft des Sprengöls verhalte sich folglich zu der des Pulvers

dem Volumen nach, wie 13 : 1,
dem Gewicht nach, wie 8 : 1.

Nach den Mittheilungen von **Liecke**[3]) (in Hannover) verfährt **Nobel** bei der Fabrikation des Sprengöls auf folgende Weise: Er lässt zu Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht und starker Salpetersäure mit Hülfe eines Rohres Glycerin fliessen, ohne abzukühlen. Nur bei Anwendung einer stärkeren Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht ist diese Methode nicht anwendbar, weil eine zu starke Reaktion erfolgt, welche eine tief gehende Zersetzung zur Folge hat. Bei einer solchen Säure soll vorzuziehen sein, die Salpetersäure in verschiedenen Portionen zu der Schwefelsäure zu setzen und jedesmal mit Glycerin zu sättigen, auch für gute Abkühlung zu sorgen. Ein Gemisch, welches zur Dar-

---

1) Jahresbericht 1860 p. 566; 1864 p. 252.

2) Nobel's Patent-Sprengöl und dessen Verwendung, Hamburg October 1865 und März 1866.

3) **Liecke**, Mittheilungen des hannov. Gewerbevereins 1865 p. 214; Dingl. Journ. CLXXIX p. 157.

stellung des Nitroglycerins sehr geeignet ist, wird nach Nobel erhalten, wenn man in $3^1/_2$ Theilen Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. 1 Theil Kalisalpeter löst und abkühlt. Es krystallisirt dann ein Salz aus, welches aus einem Aequivalent Kali, vier Aequivalenten Schwefelsäure und sechs Aequivalenten Wasser besteht (? d. Red.). Jene Säure scheidet beim Abkühlen auf 0° fast die ganze Menge des gebildeten Salzes aus und kann von letzterem durch vorsichtiges Abgiessen befreit werden. Tropft man einer solchen Säure Glycerin zu, so geht sehr rasch die oben erwähnte Bildung des eigentlichen Sprengöls vor sich, welches durch Wasser abgeschieden und gewaschen das Trinitroglycerin darstellt. Dieses kann nun zum Füllen von Bohrlöchern, die nöthigenfalls mit Thon gedichtet werden müssen, direct verwendet werden. Der obere Theil eines solchen Bohrloches wird mit etwas Wasser beschüttet, ein Sicherheitszünder angebracht, an dessen Ende sich die geladene in das Sprengöl eingeschobene Patrone befindet. Wie bekannt ist, sind die Rohmaterialien zur Bereitung des Sprengöls nicht sehr theuer, so dass der ausgedehntesten Verwendbarkeit hinsichtlich des Preises nichts entgegen steht. Wollten wir hierüber eine Berechnung aufstellen, so würden wir etwa folgendes Verhältniss bekommen:

$10^1/_2$	Pfund Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew.	kosten etwa	9 Gr.
3	Pfund Kalisalpeter	„ „	15 Gr.
0,8	Pfund Glycerin von 1,252 spec. Gew.	„ „	12 Gr.
		zusammen	36 Gr.

Da nun diese Quantitäten beinahe 2 Pfund Nitroglycerin oder Sprengöl liefern würden, so würde ein Pfund desselben, Arbeit abgerechnet, auf etwa 18 Gr. kommen.

Die im Jahre 1865 in Bochum und Hirschberg stattgehabten Unglücksfälle mit Nobel's Sprengöl, von denen ersterer durch einen Terpentinölbrand, der zweite durch Beilschläge auf einen Klumpen gefrornen Sprengöls herbeigeführt war, veranlassten Nobel, die bei Benutzung des Sprengöls erforderlichen Vorsichtsmaassregeln mitzutheilen, bei deren Befolgung *irgend ein Unfall* kaum möglich ist. Dieselben bestehen darin: 1) den Arbeitern jedes Experimentiren zu untersagen; 2) die Packflaschen mit Sprengöl in feuerfesten Räumen, oder, wo solche nicht vorhanden, unter Wasser aufzubewahren; 3) wenn das Sprengöl gefroren ist, die Packflaschen in lauwarmes Wasser einzusetzen, um es für den Gebrauch aufzuthauen. — In Gruben mit gemässigter Temperatur gefriert es nie; 4) beim Laden nur losen Besatz aus Sand oder Letten zu gebrauchen; 5) den Besatz, wenn ein Schuss versagt hat, nur zur Hälfte vorsichtig auszukratzen, und in dem leeren Theile des Bohrlochs eine kleine neue Sprengölladung anzubringen, bei deren Entzündung beide Ladungen explodiren; 6) weder gefrornes noch flüssiges Sprengöl mit Hammer-

oder Beilschlägen zu behandeln. Es liegt übrigens in der Natur eines Sprengmittels, dass es unter Umständen gefährlich werden kann, besonders bevor die Arbeiter damit vertraut sind. Häufig werden die Arbeiter sorglos, wenn sie sehen, dass das Sprengöl nicht durch Entzündung explodirt, dass sie es wie Wasser behandeln, weshalb es auch u. A. vorgekommen ist, dass undichte, mit Sprengöl gefüllte Blechflaschen verlöthet wurden; dass mit Wasser versetztes Sprengöl in einem Kessel auf einem mit Blasebalg angefachten Schmiedefeuer „*getrocknet*“ werden sollte; dass gefrornes Sprengöl zum Aufthauen in Trockenöfen und auf Hochdruck-Dampfkessel gesetzt worden; dass Patronen in einem Bretterschuppen, wo Stroh und Pulver auf dem Fussboden herumlag, bei Beleuchtung eines an der Bretterwand angeklebten Talglichtes vollständig geladen und mit Zündschnüren versehen wurden; dass Sprengöl seines süssen Geschmackes wegen schluckweise getrunken wurde etc. etc., weshalb es wirklich ein Wunder ist, dass bei alledem bis jetzt noch so wenige Unglücksfälle durch dasselbe hervorgerufen worden sind. Bei jeder Neuerung übertreibt man die Nachtheile und läugnet die Vortheile am längsten — die riesige Kraft und die grossen Vortheile des Sprengöls in der Verwendung lassen sich aber nicht mehr läugnen, es handelt sich demnach nur darum, dasselbe mit Vernunft und Vorsicht zu gebrauchen, und so weit es an Nobel liegt, wird derselbe Alles thun, um Gefahr abzuwenden, und zwar: durch Einführung von elastischen, mit Sicherheitsplatten versehenen Packflaschen, worin das Sprengöl auch durch den stärksten Stoss nicht explodiren kann, und wo bei 100° C. die Metallplatte schmilzt, so dass das Sprengöl *nie im geschlossenen Raume* bis zum Explosionsgrade erhitzt werden kann, sondern bei einer Feuersbrunst ausläuft und harmlos verbrennt, wie es stets im Freien thut.

Hinsichtlich der Sprengversuche mit Sprengöl, so wie über weitere Eigenschaften desselben ist bereits eine umfangreiche Literatur[1]) vorhanden, auf die wir einfach verweisen.

Schiessbaumwolle.

W. v. Lenk[2]) liess sich sein Verfahren der Fabrikation von Schiessbaumwolle (am 9. Juli 1864) in den Vereinigten

1) Compt. rend. LXI p. 122; Monit. scientif. 1865 p. 754; Dingl. Journ. CLXXVI p. 165; CLXXVII p. 167, 168, 478 und 483; CLXXVIII p. 411; CLXXIX p. 157; Polyt. Centralbl. 1865 p. 884 und 1244; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 140, 291, 298 und 371; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 577; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 378 und 505.

2) W. v. Lenk, Nach dem Scientif. American d. 9. July 1864; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 145.

Staaten patentiren. Wir theilen (zur Ergänzung der früheren Angaben von Abel[1]) und den von Pelouze und Maury)[2]) den Wortlaut des Patentes mit: Die Baumwolle (oder sonstige Pflanzenfaser) wird zuerst zu lose gezwirntem Garn von hinreichender Stärke gesponnen, um sie leicht handhaben zu können. Sie muss dann in einer Potasche- und Sodalösung ausgekocht werden, so dass alle darin enthaltenen fetten Substanzen entfernt werden, wonach sie an der Sonne, in einem luftigen Raume oder in einem geheizten Local getrocknet werden kann. Nun muss man die Baumwolle in einen auf 88° C. geheizten Raum bringen, um sie vollkommen trocken zu machen. Man bereitet dann eine Mischung, welche einen Gewichtstheil Salpetersäure von 1,48 — 1,50 spec. Gewicht und drei Gewichtstheile gewöhnliche Schwefelsäure (von 66° B.) enthält. Diese Mischung muss mehrere Tage in verschlossenen irdenen oder gläsernen Gefässen stehen bleiben, damit die beiden Säuren vollständig gemischt und abgekühlt werden. Diese Säuremischung wird nun in einen Apparat gebracht, welcher drei Abtheilungen enthält, eine für einen Vorrath des Säuregemisches, eine zum Eintauchen der Baumwolle und eine zur Aufnahme der Baumwolle nach dem Eintauchen. Dieser Apparat kann aus Gusseisen bestehen. Die Baumwolle wird nun in dem erwähnten Apparat in das saure Bad getaucht, in solcher Weise, dass jedesmal drei Unzen derselben mit sechzig Pfund der Säuremischung in Berührung kommen; mit anderen Worten: das Bad muss volle sechzig Pfund der Mischung enthalten, während Bündel von drei Unzen Baumwolle hineingetaucht werden. Die so eingetauchten Bündel müssen schwach ausgedrückt werden, wobei man die Säuren in das saure Bad zurückfliessen lässt, wonach man die Bündel in die dritte Abtheilung des Apparates bringt, in welcher auf jedes Pfund Baumwolle zehn und ein halbes Pfund Säuremischung enthalten sein müssen. In dieser Abtheilung muss die Baumwolle der Einwirkung der Säuren achtundvierzig Stunden ausgesetzt bleiben, wobei die Mischung stets den gleichen Concentrationsgrad behalten und mittelst eines Kühlprocesses auf einer gleichmässigen Temperatur erhalten werden muss. Die Baumwolle wird nun aus den Säuren herausgenommen und ausgedrückt, wonach man sie in eine Centrifugalmaschine bringt, um allen Säureüberschuss zu entfernen. Hierauf wird sie nochmals in eine Centrifugalmaschine gebracht, in welche man einen continuirlichen Strom frischen Wassers leitet. Diese Behandlung bezweckt die letzten Theilchen anhängender Säuren zu entfernen. Die Baumwolle wird nun in fliessendes Wasser gehängt oder in einen Trog gebracht, worin beständig frisches Wasser durch und über sie zieht,

---

1) Jahresbericht 1863 p. 310
2) Jahresbericht 1864 p. 234.

welche Operation wenigstens vierzehn Tage lang fortgesetzt werden muss. Um diese Zeit abzukürzen, kann man die Baumwolle vierundzwanzig Stunden lang in Alkohol eintauchen. Diese Behandlung hat den Zweck, die letzten Säuretheilchen auszuziehen, welche der Baumwolle möglicherweise anhaften. Nun wird die Baumwolle aus dem fliessenden Wasser genommen (wenn sie aber in Alkohol getaucht war, vorerst gewaschen), in einer Lösung von gewöhnlicher Seife gekocht und wieder getrocknet. Diese Behandlung hat den Zweck, der Baumwolle die Weichheit und das Aussehen wieder zu ertheilen, welche sie ursprünglich hatte. Die Baumwolle wird endlich in eine Lösung von Natron-Wasserglas (1 Pfd. desselben auf 2 Pfd. weichen Wassers) getaucht, welche 1,09 spec. Gewicht zeigt. Auf 1 Pfd. Baumwolle ist $^{198}/_{1000}$ Pfd. dieser Lösung von 46° B. erforderlich. Nachdem die Baumwolle aus dieser Lösung gewonnen, wird sie wenigstens vier Tage lang der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Dadurch werde die Haltbarkeit der Schiessbaumwolle erhöht und dieselbe minder rasch explodirend gemacht. Sie wird endlich in kalkfreiem Wasser gewaschen, getrocknet und dann in Holz- oder Metallgefässe gepackt. Auch Melsens[1]) untersuchte die Schiessbaumwolle. Die Resultate (die mittlerweile durch die von Blondeau gefundnen Thatsachen überholt worden) sprechen zu Gunsten des v. Lenk'schen Verfahrens.

Blondeau[2]) hat sich bemüht, die Uebelstände zu beseitigen, welche der Schiessbaumwolle noch anhaften, namentlich die leicht eintretende freiwillige Zersetzung. Er betrachtet diesen Stoff als eine wasserfreie, wenig beständige Säure von der Formel $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_3$ [3]), welche die ihr mangelnde Beständigkeit durch Verbindung mit Ammoniak erlangen kann, mit dem sie die Verbindung $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_4)_5(NH_2)_5$ bildet. Diese Verbindung bildet sich aber nicht sofort, sondern nur allmälig und ist die Grenze, nach welcher die Körper von der Zusammensetzung

1) Melsens, Bullet. de la société chim. 1865 Janvier p. 34—41.

2) Blondeau, Compt. rend. LXI p. 378; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 145; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 189; XCVI p. 64; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 388; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 147; Chem. Centralbl. 1865 p. 997. (In einer spätern Arbeit — Monit. scientif. 1865 p. 898—922 — giebt Blondeau eine sehr ausführliche und kritische — jedoch nicht immer gerechte — Darstellung der Geschichte der Schiessbaumwolle, der Methoden ihrer Fabrikation, der Ausbeute, der Constitution, der Natur des Collodiums, der Produkte der Einwirkung des Ammoniaks und der Ammoniaksalze auf die Schiessbaumwolle, der Einwirkung der Wärme etc.)

3) Die Schiessbaumwolle ist nach Blondeau eine fünffach-basische Säure, welche, indem sie sich mit 5 Aequiv. Wasser verbindet, das unter dem Namen Collodium bekannte Säurehydrat bildet.

$$C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_4(NO_4)\ (NH_2)$$
$$C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_3(NO_4)_2\ (NH_2)_2$$
. . . .

streben. Unterbricht man nun die Einwirkung des Ammoniak nach der Bildung der ersten dieser Verbindungen, so erhält man eine Schiessbaumwolle, welche ihre ganze Explodirbarkeit behalten hat, aber so beständig ist, dass sie sich nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern sogar bei 100° C. nicht zersetzt. Zu ihrer Darstellung setzt man gute Schiessbaumwolle ca. 4 Stunden lang der Einwirkung von Ammoniakdämpfen aus, wobei dieselbe bald eine gelbliche Farbe annimmt, und trocknet dann. Kocht man gewöhnliche Schiessbaumwolle $^1/_2$ Stunde mit ziemlich starker Salmiaklösung, wäscht dann im fliessenden Wasser aus und trocknet an der Sonne, so erhält man eine Masse, die sich bei gleicher Temperatur wie die ursprüngliche entzündet und ebenso starke Explosionskraft besitzt, aber weit beständiger ist und bei der Explosion andere Gase liefert als diese, nämlich ausser Kohlenoxyd und Wasserdampf auch Cyan, Salzsäure, Stickstoff und Wasserstoff, sowie Salmiakdämpfe. Die beiden Thatsachen, dass die Schiessbaumwolle (die Blondeau *acide pyroxylique* nennt) dadurch dass man sie mit Ammoniak (zu *pentamide cellulo-nitrique*) oder mit Salmiak (zu *chlorhydrate de pentamide cellulo-nitrique*) verbindet, Beständigkeit erhält, sind von ausserordentlicher Wichtigkeit.

Wenn man nach Kral[1]) in ein Gemenge von 6 Th. rauchender Schwefelsäure und 3 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. Baumwolle eintaucht, das Gefäss 5 Minuten stehen lässt und hierauf schnell 3 bis 4 Th. kaltes Wasser zusetzt, so löst sich unter heftiger Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen die Baumwolle vollständig und nach 12 bis 18stündigem Stehen sollen sich nadelförmige Krystalle abscheiden, welche beim Erwärmen explodiren.

D...y[2]) (in Cassel) schildert die Anwendbarkeit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff zur Herstellung von Brandgeschossen. Genannte Lösung wurde zu diesem Behufe zuerst von Allison angewendet und *liquid fire* genannt.

Pyrogallussäure.

Die Pyrogallussäure, die sich aus der Gallussäure durch Erhitzen derselben bis auf 210° neben Kohlensäure, entsprechend der Gleichung

---

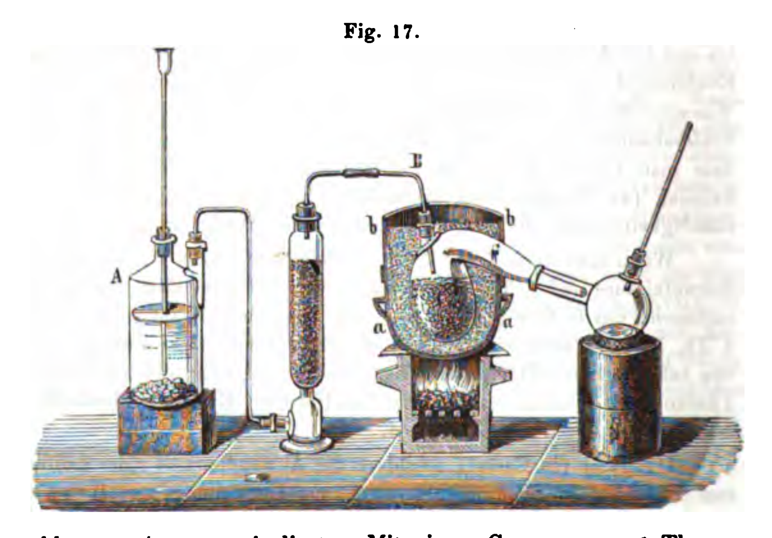
1) Kral, Pharm. Centralbl. 1865 p. 258; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1519.
2) Dingl. Journ. CLXXVIII p. 279.



$$\left.\begin{array}{c}\text{Gallussäure}\\ C_7H_6O_5 = 170\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{Pyrogallussäure}\\ C_6H_6O_3 = 126\\ \text{Kohlensäure } CO = 44\end{array}\right.$$

bildet, wird bei der Bereitung im Grossen nie in der Menge von 74 Proc. erhalten, welche vorstehende Gleichung erfordert, in den meisten Fällen muss man sich mit einer Ausbeute von 25 bis 30 Proc. begnügen, selbst wenn man lufttrockne reine Gallussäure anwendet. Auch die Benutzung des Extractes der chinesischen Galläpfel zur Bereitung der Pyrogallussäure, die von v. Liebig[1] und später von H. Grüneberg[2] vorgeschlagen wurde, hat sich im Grossen nicht als vortheilhaft erwiesen. Das günstigste Resultat wurde bei Anwendung von Gallussäure (nämlich gegen 32 Proc. vom Gewichte der Gallussäure) noch erhalten, wenn man sich des von v. Liebig (Fig. 17.) vorge-

Fig. 17.



schlagenen Apparates bediente. Mit einem Gemenge von 1 Th. gut getrockneter Gallussäure und 2 Th. Bimsteinpulver wird eine Retorte *C* bis zu $^3/_4$ ihrer Höhe angefüllt, die Retorte in ein Sandbad *b* gebracht und fast bis zum Tubulus mit Sand bedeckt. Ein gebogenes Glasrohr *B* führt getrocknetes Kohlensäuregas *A* in die Retorte. Der Retortenhals steht mit einem Glasballon in Verbindung. Das Sandbad wird erst dann geheizt, sobald die Retorte mit Kohlensäure angefüllt wird, welche auch während der ganzen Dauer der Sublimation durchglüht

1) v. Liebig, Ann. der Chemie und Pharm. LXXVIII p. 107.
2) H. Grüneberg, Journ. für prakt. Chemie LX p. 479.

wird. Die entstandenen Pyrogallussäurekrystalle werden sofort nach ihrer Bildung durch den Gasstrom in den Recipienten geführt und somit der zersetzenden Einwirkung der Retortenwände entzogen. Nach beendigter Destillation findet sich in der Vorlage eine concentrirte Lösung von Pyrogallussäure, die durch vorsichtiges Abdampfen bis zum Erscheinen eines Krystallhäutchens 30 — 32 Proc. Produkt liefert.

V. de Luynes und G. Esperandieu[1]) suchten nun den Grund des Verlustes bei der Darstellung der Pyrogallussäure zu ermitteln. Sie gehen von der Ansicht aus, dass Substanzen, wie Pyrogallussäure, Orcin und alle analogen Verbindungen, obgleich sie bei gewissen Temperaturgraden sich ohne Zersetzung verflüchtigen bei diesen Temperaturgraden doch zersetzt werden, wenn sie denselben zu lange ausgesetzt bleiben. Die Ursache, welche die Destillation dieser Substanzen bei gewöhnlichem Drucke unmöglich macht, liegt demnach in der Zeit, und somit in der Masse; natürlich erfolgt die Zerstörung der Substanz um so vollständiger, wenn ihrer Destillation eine chemische Veränderung vorangehen muss, wie diess bei der Darstellung der Pyrogallussäure der Fall ist. Durch diese Betrachtungen geleitet, suchten die Verf. zunächst die Gallussäure in Kohlensäure und Pyrogallussäure zu spalten, indem sie dieselbe in verschlossenen Gefässen mit Basen und Wasser behandelten, ein Verfahren, welches von de Luynes bereits bei der Darstellung des Orcins angewendet wurde; die beabsichtigte Reaktion findet zwar in befriedigender Weise statt, aber die dann zur Abscheidung der Base nothwendigen Manipulationen sind zu complicirt. Die Verf. haben jedoch nur den Nachweis erhalten, dass bei einer Temperatur von 200° C. die Pyrogallussäure mit dem Kalk verbunden bleibt und die Kohlensäure beinahe vollständig verjagt wird. Hierauf wendeten sie nur reines Wasser an und die auf diese Weise erhaltenen Resultate übertrafen alle Erwartungen. In einem Messingkessel wird Gallussäure mit ihrer zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Wasser auf 200 bis 210° C. erhitzt und etwa eine halbe Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten, worauf man erkalten lässt. Die Operation dauert anderthalb bis zwei Stunden. Man öffnet nach Verlauf dieser Zeit den Kessel, welcher eine beinahe farblose Lösung von Pyrogallussäure enthält, kocht dieselbe mit etwas Knochenkohle, filtrirt und dampft über freiem Feuer ab. Beim Erkalten krystallisirt die Pyrogallussäure als harte, hell bernsteingelbe, zuweilen licht rosensothe Masse. Um sie ganz weiss zu erhalten, genügt es, sie

---

1) V. de Luynes und G. Esperandieu, Compt. rend. LXI p. 487; Monit. scientif. 1865 p. 897; Dingl. Journ. CLXXIX p. 210; im Auszuge Polyt. Centralbl. 1866 p. 143.

im Vacuum zu destilliren. Das Ausbringen entspricht dem von der Theorie angezeigten; zuweilen ist es etwas grösser als das letztere, in Folge einer geringen, vom Präparate zurückgehaltenen Wassermenge. Der von den Verf. angewendete Kessel hat die Form eines Papinschen Digestors; um die Adhärenz des Deckels am Kessel zu sichern, benutzt man Pappscheiben. Bei den ersten Versuchen fand sich keine Kohlensäure vor; dieselbe entweicht nämlich durch die Fugen, während der Wasserdampf durch die angegebene Dichtung zurückgehalten wird. Uebrigens wiesen die Verf. die stattfindende Entwickelung von Kohlensäure dadurch nach, dass sie mit Baryt- und Kalkwasser gefüllte Glasröhren in den Kessel einschlossen, worauf Baryt- und Kalkcarbonat sich bildeten. Die Destillation der Pyrogallussäure in einem Vacuum von 0,02 — 0,08 Centim. Quecksilbersäule, erfolgt rasch und fast momentan. Die neuerdings von Deleuil[1]) construirte Luftpumpe wird in vielen Fällen anwendbar sein, wo es sich um die Destillation organischer Substanzen bei niederer Temperatur handelt.

Literatur.

1) Stieren, Dr. Ed., chemische Fabrik etc. Mit einer Vorrede von Dr. G. C. Wittstein. Mit 97 in den Text eingedr. Holzschnitten. München 1865. Grubert.

Das vorliegende Buch soll ein praktisches Handbuch sein „zur fabrikmässigen Darstellung chemischer Präparate“ und ist behufs der Einführung mit einer empfehlenden, die Vorzüge des Buches betonenden Vorrede versehen worden, in welcher unter Anderm darauf hingewiesen wird, welch' hoher Grad von Selbstverleugnung zur Herausgabe eines solchen Buches gehöre, in welchem die erworbenen Erfahrungen und sogenannten Fabrikgeheimnisse zum Besten Anderer aufrichtig und rückhaltlos preisgegeben würden etc. etc. Nun, ein Buch, welches mit solcher Prätension in die Welt geschickt wird, darf von der Kritik schon etwas schärfer in's Auge gefasst werden. Dies ist denn auch geschehen und Referent kann bei aller Milde, die er bei Beurtheilung von Büchern seines Faches zu üben gewöhnt ist, versichern, dass die vorliegende „chemische Fabrik“ *nichts* enthält, was nicht in Deutschland schon längst bei der Darstellung chemischer Präparate in Anwendung wäre, ausgenommen vielleicht gewisse Manipulationen, wie sie bei der Herstellung von pharmaceutisch-chemischen Verbindungen im Kleinen am Platze sein mögen! Von Preisgebung von Fabrikgeheimnissen ist keine Rede und kann wol auch deshalb nicht sein, weil, wie es den Anschein hat, der Verfasser nie in der Lage war, die Geheimnisse von Fabriken chemischer Industrie zu erlauschen; sein „chemischer Standpunkt“ ist ein veralteter und seine Kenntnisse der chemischen Literatur sind höchst mangelhaft! Als Belege für die Richtigkeit vorstehender Behauptung seien einige Beispiele an-

1) Deleuil, Annal. de chim. et de phys. (4) V p. 174; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 192.

geführt: Pikrinsäure (S. 58) lässt der Verf. noch mittelst Indigo (und Salpetersäure), nicht aus schwerem Theeröl, darstellen! Bei dem Schwefelkohlenstoff (S. 81) tritt deutlich hervor, dass der Verf. von der seit etwa einem Jahrzehend in's Leben gerufenen Schwefelkohlenindustrie nichts weiss. Phosphor (S. 84) würde, hätte der Verf. die Arbeiten von Bolley, Fr. Knapp und H. Fleck gekannt und benutzt, besser beschrieben worden sein. Borsäure (S. 111) wird noch nach dem veralteten Verfahren aus Borax und Salzsäure dargestellt. Dass bei Chlorkalium (S. 133) in einem Buche, welches 1865 erscheint, von dem Carnallit, von dem Chlorkalium aus Schlempekohle und aus Kelp keine Rede ist, dürfte allein zu zeigen geeignet sein, auf welch' modernem Standpunkte der Verf. steht. Ebenbürtig sind die Artikel kohlensaures Kali (S. 142) und schwefelsaures Kali (S. 149). Bei Natrium (S. 180) gedenkt der Verf. der Deville'schen Darstellungsmethode, die seit Jahren eingeführt ist, mit keiner Silbe. Die Barytpräparate (S. 262—273) werden gegenwärtig, wie jeder technische Chemiker weiss, auf ganz andere Weise dargestellt, als der Verf. beschreibt, so z. B. Barytsalpeter nicht mehr aus Schwefelbarium und Salpetersäure, sondern aus Chlorbarium und Chilesalpeter. Thonerde (S. 314) lässt der Verf. noch aus Alaun darstellen; ist denn dem Verf. in der That nichts von der Kryolith- und Bauxitindustrie bekannt, bei welchen die Thonerde massenhaft als Nebenprodukt auftritt? Bei Oxalsäure (S. 513) ist die allein noch angewendete Methode der Darstellung aus Sägespänen und schmelzendem Alkali nicht erwähnt; bei der Ameisensäure (S. 529) nicht die aus Oxalsäure mittelst Glycerin etc. etc. Pyrogallussäure, gegenwärtig ein so wichtiges Präparat, fehlt gänzlich! Die einzigen Artikel des Buches, die von Sachkenntniss zeugen, sind, wenn wir von den eigentlichen pharmaceutischen Präparaten absehen, die zum grossen Theil Wittstein's vortrefflicher Präparatenkunde und ähnlichen Büchern (von Duflos und Mohr) entlehnt sind, die über Soda, Salzsäure, Chlorkalk und Blutlaugensalz. Und dennoch kann der deutsche Praktiker aus letzteren Artikeln gleichfalls nichts Neues lernen; ist er doch längst in Besitz von verbesserten Methoden, von denen der Verf. des besprochenen Buches sich nichts träumen lässt. (*Bd.*)

2) Gräger, Dr. N., die fabrikmässige Darstellung chemischer Produkte, umfassend die Fabrikation aller, für Industrie und Gewerbe wichtigen, einfachen und zusammengesetzten Körper der anorganischen Chemie; mit Angabe ihrer Eigenschaften und titrimetrischen Prüfung auf ihre Reinheit und Güte. 2 Bde. Mit Atlas von 11 Foliotafeln. Weimar 1865. Voigt. (Neuer Schauplatz der Künste und Handwerke. 270. und 271. Bd.)

Der Verfasser beabsichtigt, wie es scheint, mit seinem Buche dem Praktiker einen Leitfaden zu geben, nach welchem die wichtigeren Produkte der chemischen Industrie im Grossen und ökonomisch vortheilhaft dargestellt werden können. Es ist ihm dies in vorzüglicher Weise gelungen und namentlich diejenigen Abschnitte des Buches, die von dem Chlor, der Soda, dem Schwefel und den Schwefelverbindungen und von der Phosphorbereitung handeln, geben Zeugniss davon, dass der Verf. in der Praxis der chemischen Technik wie auch in den einzelnen Zweigen der betreffenden Literatur zu Hause ist. Besonders ist hervorzuheben, dass die Ergebnisse der letzten Londoner Industrieausstellung, soweit sie die technische Chemie betreffen, von dem Verf. verwerthet worden sind. Kurz, das ganze Buch steht auf der

Höhe der technologischen Wissenschaft, so lange es sich um Präparate der chemischen Industrie *par excellence* handelt, in den Metallpräparaten, resp. Farben dagegen vermissen wir Vollständigkeit und Gründlichkeit. Die Bleifarben sind besprochen, die Kupferfarben dagegen nicht. In dem Abschnitte, welcher die Ultramarinfabrikation bespricht, steht der Verf. auf den Schultern Gentele's und Fürstenau's und beschreibt Verfahren, die *nicht* zum Ziele führen. — Den Schluss des Buches bildet eine populär gehaltene Abhandlung der wichtigeren maassanalytischen Bestimmungsmethoden.

3) Lichtenberger, G. E., Die Ultramarinfabrikation, beschrieben nach ihrer Entstehung, Geschichte und gegenwärtigen Ausbildung. Mit 1 Atlas, enthaltend 10 Tafeln mit 63 Figuren. Weimar 1865. B. F. Voigt.

Der Verfasser des vorliegenden Buches fusst im Wesentlichen auf den Arbeiten Dippel's, Gentele's und Fürstenau's und bringt demgemäss eine recht brauchbare Beschreibung der Ultramarinfabrikation, wie sie früher betrieben wurde. Gegenwärtig haben in einigen der grössten Fabriken, namentlich in der Pfalz und in Hessen, Verbesserungen in dem chemischen wie in dem maschinellen Theile des Verfahrens Platz gegriffen, die dem Verf. aus nahe liegenden Gründen nicht bekannt sein konnten. Die Notizen, welche über die Geschichte des Ultramarins gegeben werden, sind zum grossen Theile unrichtig. Es wird z. B. bei Gelegenheit der Besprechung der Nürnberger Ultramarinfabrik gesagt, dass Th. Leykauf die Blütezeit seiner Schöpfung nicht erlebt habe, während doch genannter Gelehrter in voller Kraft in Nürnberg noch docirt und die ihm reichlich zuströmenden Früchte seiner Mitwirkung um das Zustandekommen der Ultramarinbereitung geniesst.

4) Bolley, P. A., Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen. Mit 80 Holzschnitten. Dritte, umgearbeitete Auflage. Leipzig 1865. A. Felix.

Die neue Auflage des überall in technischen Kreisen eingeführten und geschätzten Handbuches Bolley's giebt von neuem Zeugniss des ernsten und redlichen Strebens des Verf.'s, sein Buch durch Ausscheidung älterer Methoden und Aufnahme neuer und bewährter Verfahrungsarten auf der Höhe der chem.-technischen Wissenschaft zu erhalten. Das Buch ist ein unentbehrlicher und zuverlässiger Rathgeber in allen Fällen, in denen es sich um Prüfung und Werthbestimmung der im Gewerbwesen und der Hauswirthschaft vorkommenden Materialien, Produkte und Erscheinungen handelt.

5) Wagner, J. R., Die chemische Technologie. Als Leitfaden bei Vorlesungen, sowie zum Selbstunterrichte. Sechste vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig 1866. O. Wigand.

Auch in dieser Auflage war der Verf. bemüht, den wissenschaftlichen Ergebnissen der rastlos fortschreitenden chemischen Industrie der letztverflossenen zwei Jahre Rechnung zu tragen und dieselben für den höheren chem.-technologischen Unterricht fruchtbar zu machen.

6) Knapp, Fr., Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Unterricht und Selbststudium. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. In drei Bänden. I. Band. Mit zahlreichen Holzschnitten. Braunschweig 1865. Fr. Vieweg u. Sohn.

Die vorliegende erste Abtheilung des ersten Bandes von Knapp's Lehrbuche der chemischen Technologie umfasst das Wasser und seine Anwendungen, die Brennstoffe und die Heizung, und das Beleuchtungswesen. Ein empfehlendes Wort beizufügen, hält Ref. für überflüssig, da, wie allgemein anerkannt, Knapp durch die Herausgabe seines Buches eine Zierde der deutschen Literatur geschaffen und zugleich den Impuls gegeben zur Creïrung der chemisch-technologischen Hand- und Lehrbücher, deren Verfasser mehr oder weniger dem Epigonenthum angehören.

7) Muspratt's theoretische, praktische und analytische Chemie. Frei bearbeitet von F. Stohmann. Mit über 1500 Holzschn. im Text. 2. Aufl. 1. u. 2. Bd. Braunschweig 1865. Schwetschke u. Sohn.

Muspratt's vortreffliches Werk ist in der selbständigen Bearbeitung von Stohmann nun fast bis zum Schlusse des zweiten Bandes gediehen. Das günstige Urtheil, welches über den ersten Band der neuen Auflage des vorliegenden Werkes wiederholt im Jahresberichte ausgesprochen wurde, kann mit Fug und Recht auch auf den zweiten Band ausgedehnt werden, da die Bearbeitung der meisten Artikel die Meisterhand des Bearbeiters erkennen lässt. Notorisch existirt kein Werk in der deutschen Literatur, technisch-chemischen Inhalts, welches in Hinsicht auf Vollständigkeit, Gewissenhaftigkeit der Bearbeitung und der Benutzung der vorhandenen Quellen nur im entferntesten mit Muspratt-Stohmann's Handbuche verglichen werden könnte. Es sei daher den Chemikern von Fach, namentlich den Fabrikanten, die *neue* Auflage warm empfohlen, selbst wenn sie im Besitze der älteren, zum grossen Theile veralteten und stellenweise mangelhaft bearbeiteten Ausgabe sein sollten.

8) Karmarsch, K., Handbuch der mechanischen Technologie. Vierte vermehrte Auflage. I. Band. Hannover 1866. Helwing'sche Hofbuchhandlung.

Von Karmarsch's klassischem Handbuche liegt von der *vierten* Auflage der erste Band vor, die Verarbeitung der Metalle und die des Holzes enthaltend. Das Werk von Deutschlands *erstem* und *grösstem* Meister in technologischen Dingen ist zu bekannt, als dass es an dieser Stelle besprochen und empfohlen zu werden brauchte.

IV. Gruppe.

Glasindustrie und Keramik.

A. Glasindustrie.

Den Vorschlag von J. Combe und J. Wright[1]), Kieselfluorcalcium und -barium in der Glasfabrikation anzuwenden, hält F. Stolba[2]) wegen der lästigen Entwickelung von Fluorsiliciumgas beim Schmelzen für ungeeignet.

F. Stolba[3]) erhielt mehrere Stücke krystallisirten, gefärbten Glases, die in dem Aschenfalle einer Fabrik, welche gefärbte Glassätze erzeugte, aufgelesen waren. Sie waren theils ganz krystallinisch, theils wechselte krystallinische mit amorpher Glasmasse. Der krystallinische Theil bestand aus etwa erbsengrossen Kugeln, die aus sehr feinen vom Centrum ausgehenden Strahlen gebildet waren; er war meistens weiss, nur mit einem Stich in's Grünliche oder Röthliche, während die amorphe Masse stark und schön gefärbt war. Das sehr allmälige Erkalten im heissen Aschenfall hatte offenbar die Krystallisation, sowie da, wo der Glassatz keine günstige Zusammensetzung dafür hatte, die Absonderung des schwer schmelzbaren krystallisirten und des leichtflüssigen amorphen Antheils sehr begünstigt.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Constitution des Stahls und des Gusseisens nimmt Jullien[4]) Veranlassung, auch seine Ansichten über die Constitution des Glases kund zu geben. Er sagt in dieser Hinsicht: a) das geschmolzene Glas sei eine Lösung einiger der Bestandtheile in einem neutralen Silicat; b) das Fensterglas eine Auflösung von amorpher Kieselerde in krystallisirtem neutralen

---

1) Jahresbericht 1864 p. 310.
2) F. Stolba, Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 34.
3) F. Stolba, Journ. für prakt. Chemie XC p. 465; Chem. Centralbl. 1864 p. 639.
4) Jullien, Monit. scientif. 1865 p. 149.

Silicat; c) das dunkle Bouteillenglas sei meist eine Auflösung von amorphen Oxyden in krystallisirtem neutralen Silicat; d) entglastes Glas sei ein Gemenge von Kieselerde oder Oxyd, im krystallisirten oder amorphen Zustande je nach Dauer des Erhitzens, und von neutralem amorphen Silicat.

Aventuringlas. An die älteren Arbeiten über Aventuringlas von Schnedermann und Kersten[1]), Pettenkofer[2]) und Reinhardt[3]) reiht sich eine Untersuchung von J. Pelouze[4]) über Chromaventurin. Setzt man zu Glas geringe Mengen von chromsaurem Kali, so wird dasselbe grün, bleibt aber durchsichtig. Bei grösseren Mengen scheiden sich in dem Glase Flitter von Chromoxyd aus. Der vom Verf. angewendete Glassatz bestand aus 250 Grm. Sand, 100 Grm. Soda und 50 Grm. Kalkspath. Bei Zusatz von 10 Grm. zweifach-chromsaurem Kali zu diesem Glassatz schmolz das Glas gut und liess sich gut läutern und kühlen. Es war homogen, durchsichtig und von grüner, schwach gelblicher Farbe. Beim zweiten Versuch wurden mit dem obigen Glassatz 20 Grm. zweifach-chromsaures Kali eingeschmolzen. Das Glas liess sich mit derselben Leichtigkeit verarbeiten und kühlen, wie beim ersten Versuche; es besass eine tief grüne Farbe und man erkannte darin leicht kleine Flitter von Chromoxyd. Mit 40 Grm. zweifach-chromsaurem Kali, welche beim dritten Versuche angewendet wurden, ging das Schmelzen des Glases merklich schwieriger von statten. Dasselbe war mit äusserst glänzenden Krystallen erfüllt. Jedermann, der Proben dieses Glases sah, verglich dasselbe sofort mit dem venetianischen Aventurin und nannte es Chrom-Aventurin, welchen Namen der Verf. daher für dasselbe anzunehmen vorschlägt. Beim vierten Versuch wurden dem Glassatz 50 Grm. zweifach-chromsaures Kali zugesetzt. Das Schmelzen ging nur sehr schwer von statten. Das Glas war mit einer verworrenen Masse von Flittern erfüllt und besass nicht den Glanz und die Schönheit des beim dritten Versuch erhaltenen Produktes.

Nach diesen Versuchen ist der beste Satz zur Darstellung des Chrom-Aventurins folgender:

Sand	250	Theile
Kohlensaures Natron	100	"
Kohlensaurer Kalk	50	"
Zweifach-chromsaures Kali	40	"

1) Jahresbericht 1857 p. 181.
2) Jahresbericht 1855 p. 147; 1857 p. 176.
3) Jahresbericht 1858 p. 245.
4) J. Pelouze, Compt. rend. LXI p. 613; Dingl. Journ. CLXXIX p. 155; Monit. scientif. 1865 p. 994, 1057; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1642; Chem. Centralbl. 1865 p. 1136; Bullet. d'encourag. 1865 p. 743; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1866 p. 122; Polyt. Notizbl. 1866 p. 32.

Das durch Schmelzen dieses Satzes dargestellte Glas enthält 6 bis 7 Proc. Chromoxyd, wovon ungefähr die Hälfte chemisch gebunden, die andere Hälfte aber in Form von Krystallen oder glänzenden Flittern im freien Zustande vorhanden ist. Der grüne oder Chrom-Aventurin ist viel leichter darzustellen als der venetianische Aventurin. Er existirt schon beim Schmelzen des Glases, während der venetianische Aventurin erst beim Kühlen desselben entsteht. In der Sonne und überhaupt an stark beleuchteten Orten zeigt der Chrom-Aventurin glänzende Licht-Reflexe; er steht in dieser Beziehung nur dem Diamant nach. Er ist härter als das Fensterglas, welches er leicht ritzt und schneidet, viel härter namentlich als der venetianische Aventurin, und daher in dieser Hinsicht von grösserem Werth. Daubrée hat, mitten unter den Unregelmässigkeiten, welche die in dem Chrom-Aventurin enthaltenen Flitter in ihren Conturen zeigen, mit Sicherheit hexagonale Formen erkannt, welche bekanntlich dem Krystallsystem des Chromoxyds angehört. Diese Flitter haben übrigens die grösste Aehnlichkeit mit gewissen Varietäten von Eisenglanz in Lamellen (wie es z. B. besonders schön im Carnallit sich findet d. Red.) und besonders mit dem sogenannten Eisenglimmer; das Chromoxyd ist bekanntlich isomorph mit Eisenglanz. Die Steinschneider, welchen der Verfasser die ersten Proben des neuen Aventurins gezeigt und die einige derselben bearbeitet haben, stimmen in dem Urtheil überein, dass dieser Aventurin für ihre Industrie eine wichtige Acquisition bilde.

H. Pohl[1]) macht Mittheilungen über sein (seit 27 Jahren angewendetes) Verfahren der Rubinglasfabrikation mit Berücksichtigung der Anleitung von Fuss zur Anfertigung des Glasrubins. Wir verweisen auf die Abhandlung, die nicht wol einen Auszug gestattet.

J. Pelouze[2]) suchte den Einfluss der Metalloïde auf die Färbung des Glases zu ermitteln. Man wisse zwar, dass Kohle das Glas gelb[3]) und Schwefel dasselbe ebenfalls färbe[4]), von der Einwirkung der übrigen Nichtmetalle sei aber nichts bekannt. Der Verf. stellte seine Versuche in St. Gobain in Tiegeln aus feuer-

---

1) H. Pohl, Elsner's chem.-techn. Mittheilungen des Jahres 1863/64, Berlin; daraus in Dingl. Journ. CLXXV p. 386; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 172; Polyt. Centralbl. 1865 p. 743.

2) J. Pelouze, Compt. rend. LX p. 985; Ann. de chim. et de phys. (4) V p. 465; Monit. scientif. 1865 p. 547; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 134; im Auszuge Chem. Centralbl. 1865 p. 871; Zeitschr. für Chemie 1865 p. 447; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 253; Polyt. Centralbl. 1865 p. 134.

3) Vergl. G. Bontemps' Versuche (1849) Journ. für prakt. Chemie XLIX p. 175; Dingl. Journ. CXIV p. 334; Pharm. Centralbl. 1850 p. 247.

4) C. Splitgerber (1855) hat zuerst die Färbung des Glases durch Schwefel studirt. Vergl. Jahresbericht 1855 p. 154.

festem Thon, einige Versuche auch in Platintiegeln an. Zur Vergleichung diente ein zweiter, neben dem Versuchstiegel stehender Tiegel mit gewöhnlicher Glasmasse.

Kohlenstoffglas. Um gelbes Glas mittelst Kohle darzustellen, benutzt man nachstehenden Satz (A):

Weisser Sand	250	Theile
Kalkspath	50	„
Soda von 85°	100	„
Holzkohle	2	„

Nach einigen Stunden ist die Masse vollständig geschmolzen und bildet nach dem Erkalten ein homogenes, dunkel gefärbtes Glas. Um ein stärker brechendes und gegen die atmosphärischen Einflüsse weniger empfindliches Glas herzustellen, erhöht man die Sodamenge auf 290 Th. Man nimmt gewöhnlich an, dass die Färbung des Glases durch Kohle davon herrühre, dass eine geringe Menge dieses Körpers in der Glasmasse gelöst oder doch äusserst fein zertheilt sei.

Schwefelhaltiges Glas. Die Darstellung ist der vorigen gleich; die Farbe ist gleich der des Kohlenglases; man kann beide fast nicht von einander unterscheiden. Die Menge des Schwefels kann wegen seiner Flüchtigkeit und leichten Brennbarkeit von 2 auf 6 Th. erhöht werden. Einige Glastechniker glauben, dass das durch Schwefel gefärbte Glas dem Einfluss der Luft und der Weissglühhitze weniger gut widerstehe als das Kohlenglas. Verf. indess hat keinen Unterschied in dieser Beziehung wahrnehmen können. Beide Arten von Glas wurden 48 Stunden lang geschmolzen erhalten, ohne dass die Farbe blässer geworden wäre. Nach einer spätern Notiz des Verf. [1]) verhielt sich *Selen* dem Schwefel analog.

Siliciumhaltiges Glas. Mischung:

Weisser Sand	250,00	Grm.
Soda von 90°	100,00	„
Kalkspath	50,00	„
Silicium	2,50	„

Nach zweistündigem Schmelzen war die Glasmasse fertig; sie war gelb und von den vorhergehenden nicht zu unterscheiden.

Borhaltiges Glas. Dieselbe Mischung; an Stelle des Siliciums 2 Grm. Bor. Das Glas ist schön gelb wie die vorhergehenden. Silicium und Bor waren im krystallisirten reinen Zustande angewandt worden.

Phosphorhaltiges Glas. Amorpher Phosphor, selbst in beträchtlicher Menge der Mischung A zugesetzt, ertheilte dem Glase keine Färbung. Setzt man aber der Mischung A etwa 5—6 Th. Phosphor-

1) J. Pelouze, Compt. rend. LXI p. 615; Monit. scientif. 1865 p. 994; Dingl. Journ. CLXXIX p. 381; Polyt. Centralbl. 1866 p. 73; Chem. Centralbl. 1865 p. 1150.

calcium zu, so erhält man ein gelbes, dem vorigen ähnliches Glas. Der freie Phosphor wirkt offenbar nicht, weil er sich zu leicht verflüchtigt oder oxydirt. Im Zustande von Phosphorcalcium ist er beständig.

Aluminiumhaltiges Glas. Selbst ein sehr geringer Zusatz von Aluminium macht den Glassatz sehr schwer schmelzbar; erst nach langer Zeit erhält man eine homogene durchscheinende blasenfreie Masse, welche gelb ist wie die vorhergehenden. Anfangs glaubte Verf. die Ursache der gleichmässigen Färbung aller oben beschriebenen Gläser auf das Silicium zurückführen zu müssen, den einzigen Körper, welcher nothwendig immer in der Glasmasse vorhanden sein muss, aber die folgenden Versuche haben gezeigt, dass man die Erklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung anderswo suchen muss.

Einwirkung des Wasserstoffs auf das Glas. Vollständig reines Wasserstoffgas färbt das Glas bei Rothglühhitze gelb. Wenn man einen Strom dieses Gases durch ein Porcellanrohr leitet, in dem sich ein mit Glasstückchen gefülltes Platinschiffchen befindet, dann das Rohr auf eine Temperatur bringt, die gar nicht zu hoch zu sein braucht, und im Wasserstoffstrome erkalten lässt, so erhält man ein Glas von schön gelber Färbung, welche zwar nicht so intensiv wie die durch Kohle oder Bor u. s. w. bewirkte, doch aber immer sehr deutlich wahrnehmbar ist. Es ist überraschend, dass diese Einwirkung des Wasserstoffgases auf das Glas nicht schon früher bemerkt worden ist, da doch in Laboratorien öfters Wasserstoffströme durch glühende Glasröhren geleitet werden. Da die Reduktion der Kieselsäure durch das Wasserstoffgas namentlich bei nicht sehr hoher Temperatur ungewöhnlich erscheint, und dennoch die Färbung des Glases durch dieses Gas der durch die oben genannten Metalloide bewirkten ganz ähnlich ist, so glaubt der Verf. die Erklärung dieses Umstandes in Folgendem zu erblicken: Schon vor mehreren Jahren war ihm bekannt, dass im Handel keine Glassorte existirt, welche nicht beträchtliche Mengen schwefelsauren Alkalis enthält, und demnach schien es nicht unwahrscheinlich, dass das Wasserstoffgas zur Bildung eines Schwefelalkalimetalles Veranlassung geben könnte, welches möglicher Weise die Eigenschaft, das Glas zu färben, besässe. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurde ein Glas, welches reich an Sulfat war, bei Rothglühhitze dem Wasserstoffgase ausgesetzt und in der That konnte die Entstehung des alkalischen Sulfürs constatirt werden. Als hierauf die Mischung A mit einigen Procenten ihres Gewichts schwefelsauren Natrons geschmolzen und dem Wasserstoffstrome ausgesetzt wurde, so erhielt man ein sehr tief gelb gefärbtes Glas, indem man leicht die Gegenwart eines alkalischen Sulfürs erkannte. In Folge dieser Beobachtungen untersuchte Verfasser zahlreiche Glasarten und fand in allen 1 bis

mehrere Proc. schwefelsaures Kali oder Natron. Bekanntlich wendet man zur Glasfabrikation das schwefelsaure oder das kohlensaure Natron an; da letzteres Salz häufig 85, selten 90⁰ hat, so muss es ausserdem noch beträchtliche Mengen von schwefelsaurem Natron enthalten; dadurch erklärt sich die Gegenwart des Sulfates im Glase leicht. Um ein sulfatfreies Glas zu erhalten, muss man reines kohlensaures Natron anwenden; ein auf diese Weise bereitetes Glas existirt aber nicht im Handel; ein solches würde ohne Zweifel weniger veränderlich und homogener sein als die Glassorten, die man bisher kennt und würde vielleicht neue Verwendungen insbesondere in der Optik finden. Das schwefelsaure Natron befindet sich möglichen Falls im unverbundenen Zustande in der Glasmasse, es ist also in gewissem Maasse eine Verunreinigung, von der man das Glas selbst durch intensives und lang andauerndes Erhitzen nicht befreien kann. Dies soll jedoch nur vom industriellen Standpunkte aus gesagt sein, denn es steht keineswegs fest, dass nicht doch ein solches Glas, wenn man es in einem Platintiegel einer sehr starken Hitze aussetzt, mit der Zeit endlich frei von der Beimengung werden könnte.

Der Verf. hat schon vor 10 Jahren bemerkt, dass das beste und homogenste Glas, wenn man es im Zustande von sehr feinem Pulver der Luft aussetzt, nach einiger Zeit mit Säuren aufbraust wie Kreide. Neuere Versuche haben ihm gezeigt, dass dasselbe Glas, 24 Stunden lang auf einer Achatplatte präparirt, an Wasser den grössten Theil seines Gehaltes an schwefelsaurem Natron abgiebt. Die eigenthümliche Veränderung des Glases, welches durch eine einfache mechanische Wirkung veranlasst wird, und wahrscheinlich auf der Gegenwart der alkalischen Sulfate beruht, verdient eine grössere Aufmerksamkeit, als man ihr bisher geschenkt hat.

Wenn die gelbe Färbung der Glasmasse durch Kohle, Silicium und andere Metalloide einzig der Reaktion des schwefelsauren Natrons durch jene Elemente zuzuschreiben ist, so darf sie offenbar nicht eintreten bei einem Glase, welches von diesem Salze frei ist. Verf. hat dies durch zahlreiche Beispiele festgestellt, indem er vollständig gereinigtes kohlensaures Natron zu der Glasmasse verwandte. Folgender Satz wurde in einem Platintiegel mit allen Vorsichtsmaassregeln geschmolzen, damit nicht die geringste Spur von Silicium sich beimenge:

Weisser Sand	250	Grm.
Reines trocknes kohlensaures Natron	100	„
Reiner kohlensaurer Kalk	50	„
Stärkemehl	2	„

Das gutgeschmolzene Glas war vollständig weiss; dasselbe Resultat erhielt man, als die Kohle durch Bor, Silicium oder Wasserstoff-

gas ersetzt wurde. Diese Metalloide färben also das reine Glas, d. h. das von Sulfaten freie, durchaus nicht. Wenn man den obigen Gemengen aber $^1/_4$ Proc. Sulfat zusetzte, so erhielt man schon eine leichte Färbung; mit $^1/_2$ deutlicher und mit 2 — 3 Proc. noch dunkler, und man erkennt leicht, dass die Intensivität der Färbung proportional der Quantität des Sulfates zunimmt. Aus diesem Grunde kann man, ohne eine Analyse auszuführen, die Gegenwart des in einem weissen käuflichen Glase enthaltenen Sulfats bestimmen oder wenigstens annährend durch den Grad der Farbe abschätzen, welche es annimmt, wenn man es mit Kohle glüht.

Das reine Glas wird sowol durch Schwefel als auch durch ein alkalisches oder Erdsulfür gelb gefärbt; anstatt also das gewöhnliche gelbe Glas durch Kohle zu färben, kann man es direct mittelst Schwefelcalciums bereiten. Es ist aber nicht zu übersehen, dass das in dem Carbonate enthaltene Sulfat oxydirend wirkt und einen entsprechenden Theil des Sulfürs entfernt; erst nach der völligen Desoxydation des Sulfats kann also überschüssiges Sulfür eine gelbe Färbung hervorbringen; zur Bestimmung hiervon wurden folgende Versuche ausgeführt:

A	Weisser Sand	250	Grm.	
	Soda von 90°	100	„	
	Kohlens. Kalk	50	„	
	Schwefelcalcium	40	„	oder 10 Proc.

Man erhielt ein sehr dunkel gefärbtes, kaum durchscheinendes Glas. B. Dasselbe Gemenge mit 10 Grm. oder 2,5 Proc. Schwefelcalcium gab ein Glas, welches viel heller gefärbt war, als man erwartete; es liess sich hieraus schon die Zerstörung eines beträchtlichen Theiles des Schwefelcalciums durch das in der Soda enthaltene Sulfat erkennen. C. Dasselbe Gemenge mit 5 Grm. oder 1,25 Proc. Schwefelcalcium gab ein ganz farbloses Glas. D. Dasselbe Gemenge mit 5,5 Grm. Sulfat, lieferte ein ebenso farbloses Produkt wie das vorhergehende. E. Derselbe Satz mit 6 Grm. Schwefelcalcium lieferte ein Glas von sehr schwach gelber Färbung, ähnlich den Krystallen des natürlichen Schwefels. Die Grenze der Entfärbung entspricht also 5,5 Grm. Schwefelcalcium, d. i. beinahe $1^1/_3$ Proc. des Glassatzes. Die gelbe Färbung beginnt erst aufzutreten, wenn die Menge des zugesetzten Sulfürs diese Grenze überschreitet. So muss man z. B. annehmen, dass bei dem Satze B, wo 20 Grm. in Anwendung kamen, nur 14,5 Grm. zur Färbung beitragen. Hieraus ersieht man, dass mit Hülfe weniger Versuche immer leicht diejenige Menge von Silicium bestimmen kann, welche auf die Färbung eines Glassatzes von Einfluss ist, wonach sich dann die Nüancen beliebig regeln lassen. So gelang es dem Verf. ohne Probiren, mit dem ersten Versuche ein Glas von

bestimmter Intensität der Färbung zu erzeugen, als er folgenden Satz zusammenschmolz:

Weisser Sand	270 Kilogr.
Soda von 90°	100 „
Marmor	50 „
Schwefelcalcium	12 „

Als Hauptresultate dieser Untersuchung ergeben sich:

1) dass alle im Handel vorkommenden Gläser Alkalisulfate etc. enthalten.
2) dass ein Glassatz, welcher vollständig frei von Sulfat ist, weder durch Kohle, noch durch Bor, noch durch Silicium oder Wasserstoffgas gefärbt wird.
3) dass der Schwefel (und das Selen) und die Sulfurete der Alkalien und alkalischen Erden sowol das reine Glas als auch die käuflichen Glasarten gelb färben.
4) dass die Farbe, welche das Glas unter dem Einflusse der genannten Metalloide annimmt, nur eine Folge der reducirenden Wirkung derselben auf die Sulfate ist.

C. Braun[1]) (in Pressburg) wendet ein neues und eigenthümliches Verfahren bei der Vorbereitung der Glastafeln zur Spiegelfabrikation an, welches von dem allgemein üblichen dadurch sich unterscheidet, dass die überaus langwierige und kostspielige Arbeit des Schleifens und Polirens wegfällt, oder vielmehr nur ein einziges Mal verrichtet zu werden braucht. Eine starke Glasplatte muss in der gehörigen Weise geschliffen und polirt werden und von dieser Platte kann man dann eine unbegrenzte Anzahl der schönsten Metallspiegel erhalten. Die Methode ist angeblich von dem Verf. schon praktisch ausgeführt worden; und nach vielfachen missglückten Versuchen und Ueberwindungen vieler technischer Hindernisse sind die Bemühungen mit gutem Erfolge belohnt worden. Der Glanz dieser Spiegel ist überaus brillant und übertrifft den aller andern Arten von Spiegeln. Die Politur dieser Spiegel, weil vollkommen vom Glas übertragen, ist die schönste Glaspolitur, welche durch mechanische Mittel auf Metall sonst nicht erreicht werden kann. Der *Preis* dieser Spiegel ist niedriger als der anderer Metallspiegel, weil nämlich die einzelnen Spiegel gar nicht geschliffen oder polirt werden, und überhaupt sehr wenig Handarbeit erfordert wird. Die *Gestalt* der ersten polirten Glasfläche wird bei gehöriger Behandlung von dem Spiegel aufs genauste beibehalten, wenigstens konnte durchaus keine Verziehung bemerkt werden. Dies möchte wol von grossem Belang sein behufs der Herstellung von teleskopischen Spiegeln; denn je schwieriger und mühsamer es ist, einem

1) C. Braun, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 618.

Spiegel durch Schleifen und Poliren die genaue Form zu geben, um so wichtiger ist es, dass man die einmal dargestellte Fläche in genauer Weise vervielfältigen kann. In Betreff der *Haltbarkeit* der spiegelnden Fläche versichert der Verf., dass er einen Spiegel dargestellt hat, der sich schon seit anderthalb Jahren gehalten hat, ohne irgend eine Aenderung zu erleiden, als einen Stich ins Gelbe, welcher nicht sowol von der natürlichen Farbe des Silbers herrührt, als vielmehr von einem anfangenden Anlaufen des Silbers durch chemische Einwirkung der Luft. Dieser Anflug wird aber durch feine Polirmittel wie geschlämmtes Englisches Roth mit Weingeist leicht und schnell weggenommen. Diese Reinigung kann ein solcher Spiegel sicher mehrere hundertmal aushalten, da eben behufs dieser Untersuchung ein solcher gegen eine Viertelstunde ziemlich stark mit Colcothar gerieben wurde und doch noch immer eine schöne spiegelnde Fläche von Silber zeigte.

Silberspiegel. Bei Herstellung derselben entstehen durch meist sehr geringfügige Umstände äusserst leicht fleckige Produkte wie ungleiche Ablagerungen; die geringste Verunreinigung des Glases macht sich bei dem fertigen Fabrikat sichtbar. Man nahm bisher als unumgänglich nothwendig an, dass dem sich absetzenden Metall, wenn es sich glänzend anlegen solle, die grösste Ruhe gegeben werden müsse, da hierdurch der Metallüberzug um so gleichmässiger, dichter und cohärenter werde. E. Reichardt[1]) theilt nun mit, dass ihm seine Versuche, bei denen er Martin's Methode[2]) verwendete, das entgegengesetzte Resultat ergeben haben, dass nämlich die Versilberung bei Hohlgläsern weit leichter und ohne allen Tadel durch starkes Schütteln gelinge, wobei man zugleich auch weit weniger Flüssigkeit gebraucht. Die Versilberung beginnt, wenn das sich gleich anfangs trübende Gemisch fast dunkelschwarz erscheint und bis zu diesem Punkte ist das Schütteln noch unnöthig; ist diese dunkelste Färbung eingetreten, so färbt sich das Glas bei der nunmehr lebhaftesten Bewegung sogleich dunkelschwarz, schwarzglänzend, jedoch immer noch durchsichtig oder durchscheinend, endlich sehr rasch den Silberglanz bietend. In 3, höchstens 5 Minuten ist das Glas mit einem ganz dichten, völlig reinen Silberspiegel überzogen. Versuche mit geraden Flächen ergaben zwar keineswegs gegentheilige Resultate, die so erlangten Spiegel zeichneten sich gleichfalls durch grosse Reinheit und hellen Glanz aus; doch ist hier, namentlich bei kleineren Proben, die Bewegung nicht so leicht auszuführen.

---

1) E. Reichardt, Dingl. Journ. CLXXVI p. 139; Fürther Gewerbezeit. 1865 p. 59; Polyt. Centralbl. 1865 p. 794; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 184; Chem. Centralbl. 1865 p. 784.

2) Jahresbericht 1863 p. 398.

P l a t i n s p i e g e l.[1]) Da die gewöhnlichen Spiegel, die mit Zinnamalgam- wie die mit Silberbelegung, eine tadellose Beschaffenheit des Glases und vollständigen Parallelismus der beiden Glasflächen erfordern, so hat man sich neuerdings bemüht, Platinspiegel mit directer Reflexion darzustellen. Beachtenswerth ist in dieser Hinsicht das von D o d é in Paris angewendete Verfahren, über welches S a l v é t a t[2]) einen Bericht abstattete. Für diese Spiegel, bei deren Herstellung das für die Gesundheit so nachtheilige Quecksilber wegfällt, lässt sich Glas von jeder Beschaffenheit verwenden, da das auf nur einer Fläche polirte und geschliffene Glas durch die Reflexion des Metalles selbst gute und klare Bilder giebt. Während ein Belag von Zinnamalgam von der Feuchtigkeit und Wärme mehr oder weniger leidet, ein direct reflectirender Silberbelag mit der Zeit gelb oder schwarz wird und ein auf der hintern Fläche versilberter Spiegel einen besonderen Ueberzug erfordert, der nicht immer vollständig schützt, sind die D o d é'schen überdem sehr billigen, Platinspiegel von der unzweifelhaftesten Dauerhaftigkeit. Ein besonderer Vorzug des platinirten Glases ist der, dass es bei auffallendem Licht als Spiegel wirkt, aber durchsichtig ist bei durchgehendem Tageslicht, so dass eine hinter solchem Glase befindliche Person, ohne selbst gesehen zu werden, nach aussen beobachten kann.

Zur Darstellung von Platinspiegeln wird das Glas wie gewöhnlich vorbereitet, auf einer Seite geschliffen und polirt, dann in verticaler Lage mittelst eines Pinsels mit der Platinmischung überstrichen, zuerst von unten nach oben, dann von links nach rechts, wieder von unten nach oben und endlich von rechts nach links, so dass die ölige Masse ganz gleichmässig auf dem Glase ausgebreitet wird; von grösster Wichtigkeit ist hierbei, dass aller Staub und alle Feuchtigkeit vermieden werden. Zur Darstellung der Platinmischung löst man 100 Grm. sorgfältigst gereinigten, sehr dünn ausgewalzten Platins unter Erwärmen im Sandbad in Königswasser, das aus 2 Th. Salpetersäure aus 5 Th. reiner Salzsäure besteht, dampft zur Trockne ab, reibt das Platinchlorid in einem Glas- oder Porcellanmörser, breitet es auf einer gläsernen Reibplatte aus und giesst rectificirtes Lavendelöl in kleinen Portionen zu; wollte man zu viel Oel auf einmal zusetzen, so würde die Temperatur zu hoch steigen und die platinhaltige Verbindung zerstört werden. Hat man so ca. 1400 Grm. Lavendelöl zugesetzt, so bringt man die Mischung in eine Porcellanschale, lässt sie 8 Tage vollständig ruhig, decantirt dann, filtrirt und decantirt nach 6 Tagen

1) Jahresbericht 1859 p. 291.

2) Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 526; Dingl. Journ. CLXXVII p. 79; Fürther Gewerbezeit. 1865 p. 38; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 166, 188, 495; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 398.

nochmals die filtrirte Flüssigkeit, die 5° B. zeigen muss. Als Flussmittel für die angegebene Menge Platin nimmt man 25 Grm. Glätte und 25 Grm. borsaures Bleioxyd, die man mit 8 bis 10 Grm. Lavendelöl vollständig fein reibt und dann mit der platinhaltigen Flüssigkeit mischt. Wenn das zu platinisirende Glas mit einer Schicht Platin bedeckt und vollständig trocken ist, so bringt man es in die Muffel, die aus in einander gepassten Eisenplatten besteht. Die Feuerung liegt im Hintertheil des mehrere Muffeln enthaltenden Ofens, so dass die vorn liegende Einsatzöffnung vollständig frei bleibt. In die mit Rinnen versehenen Eisenplatten werden Rahmen eingeschoben, welche die zu brennenden Gläser vertical und mit einander parallel halten. Der verticale Durchschnitt des Ofens der Breite nach bildet ein längliches Rechteck, der nach der Länge fast genau ein Quadrat. Das Brennen geht sehr regelmässig von statten; das Feuer wird durch Schieber und Blechthüren in der Vorder- und Hinterwand regulirt.

Angenard[1]) in Newyork, stellt Platinspiegel nach einem Amerikan. Patent so dar, dass 1 Th. Platin in $3^3/_4$ Th. Salzsäure und $1^5/_8$ Th. Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft und der Rückstand gepulvert in Alkohol gelöst und mit einer Bürste auf die Glasfläche aufgebracht wird. Das Glas wird dann in einem Ofen bis zur Kirschröthe erhitzt und darauf langsam abgekühlt. Das Verfahren soll sehr schöne glänzende Spiegel geben.

Zu Dodé's Erfindung von Platinspiegeln bemerkt H. Schwarz[2]), dass er schon früher solche Spiegel mit dem sogenannten Glanzplatin der Porcellanfabriken dargestellt habe, das man durch Zumischen von Platinchlorid zu dem sogenannten Wismuthslüstre (aus Harz, Terpentinöl und Wismuthweiss) auf ziemlich einfache Weise erhält, und das sowol an Porcellan, als an Glas fest haftet. Die Spiegel sind schön, haben aber immer eine düstere Färbung, die man durch Uebergehen des Platinüberzuges mit einer schwachen Schicht sogenannten Glanzgoldes verbessern kann. Vor Allem hält Schwarz den Ersatz der Metallhohlspiegel, z. B. bei den Locomotivlaternen durch solche aus Porcellan gedrehte und dann mit Glanzplatin bedeckte Hohlspiegel für sehr zweckmässig, da das Glanzplatin kein Putzen verlangt und von der Luft, Schwefelwasserstoff und anderen Gasen nicht angegriffen wird. Hohlspiegel aus Glas lassen sich ganz leicht mit Glanzplatin darstellen; ihre Spiegelung ist jedoch bei weitem nicht so schön, als die der Silberspiegel.

---

1) Angenard, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 188.

2) H. Schwarz, Bresl. Gewerbebl. 1865 p. 270; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 268; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1168; Chem. Centralbl. 1865 p. 960.

P. Weiskopf[1]) zu Morgenstern in Böhmen, hält Dodé's Verfahren auf Grund zahlreicher Versuche für unpraktisch, da eine Auflösung von Platinchlorid in Wasser und nachheriges Vermischen mit Lavendelöl selbst auf dem besten Glase nach dem Brennen einen blasigen Ueberzug gebe, abgesehen davon, dass dabei ein Platinverlust entstehe, da weiter ein Zusatz von Bleioxyd den Spiegel bleich und matt mache und endlich ein Platinspiegel auf durchsichtigem Glase aufgetragen durchsichtig sei, das Auftragen daher auf beiden Seiten des Glases nochmals geschehen und die Platte nach jedem Auftragen gebrannt werden müsse; erst nach viermaligem Auftragen erhalte man einen schönen Spiegel. Praktischer sei folgendes Verfahren: Man löst Platinchlorid in Alkohol und verdünnt mit Lavendelöl; das Versetzen der Lösung mit einem Flussmittel, wie Bleioxyd, ist unnöthig, da Platin erfahrungsmässig bei richtigem Brennen ganz fest auf dem Glase haftet. Die Anwendung schwarzer Glastafeln ist vorzuziehen, da schwarzes Glas billiger als Krystallglas ist, unreine Stellen im Glase nicht bemerkt werden, das Platiniren nur auf einer Seite nöthig ist und man durch zweimaliges Auftragen und verhältnissmässig schwaches Brennen einen schönen weissen Spiegel erhält, selbst kleine Spiegel billiger erzeugt werden können als mit Zinn und Quecksilber, endlich selbst gewölbte Spiegel sich ohne Schwierigkeit verfertigen lassen. Weiskopf erbietet sich, auf Verlangen genaue Anweisung zu dem Verfahren zu geben.

Glasofen mit Gasfeuerung. Um bei der Bereitung des Krystallglases offene Häfen anwenden zu können, ohne durch die reducirende Wirkung der Feuerungsgase eine Zersetzung des Bleioxyds befürchten zu müssen, verbrennen Prunier, Mignot und Guitta[2]) das Brennmaterial (Steinkohlen) nicht direct im Gasofen, sondern verwandeln dasselbe in einem besonderen Ofen in Kohlenoxydgas, welches hierauf in den Gasofen geleitet und dort verbrannt wird[3]). Sie erhalten dadurch eine lange, russfreie Flamme. Damit aber die bei der Vergasung auftretende Kohlensäure möglichst in Kohlenoxydgas verwandelt wird, wird das erhaltene Gas durch zwei an einem Balancier befestigte Gasometer wiederholt über das glühende Brennmaterial geleitet.

---

1) W. Weiskopf, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 468.

2) Prunier, Mignot und Guitta, Bullet. de la société d'encourag. 1865 Juillet p. 388; im Auszuge Polyt. Centralbl. 1865 p. 410.

3) Vergl. den Regeneratorofen, Jahresbericht 1862 p. 354 und 732; 1863 p. 402.

Fr. Kuhlmann[1]) hat seine Arbeiten über das Ueberziehen von Glasscheiben mit Krystallisationen[2]) fortgesetzt, die sich namentlich auf die Fixation der Verzierungen mit Hülfe der Photographie und Galvanoplastik beziehen. Was zunächst die Photographie betrifft, so liefert dieselbe Abbilder sowol der transparent, als der im reflektirten Lichte exponirten Krystallisationen jeder Art auf Glas- oder Metallplatten, sei es derer aus unvermischten Salzlösungen oder solcher, welche auf Zusatz von verdickenden, gummiartigen oder sonstigen amorphen Körpern, wie Oxydhydraten, erhalten worden waren. Solche photographische Aufnahmen auf Papier übertragen oder auf Glasplatten direkt gewonnen, erscheinen im Stereoskop mit ausserordentlich zierlichem Effekt, oft mit seidenartigem Glanz und wie erhaben. Die Platten können übrigens auch direct in ihrer natürlichen Grösse auf leichtempfindlich gemachtes Papier copirt werden. Man kann die Copie hierbei in verschiedenen Farben erhalten, je nachdem man das Papier mit dem einen oder dem anderen geeigneten chemischen Agens in Lösung tränkt. So kann man mit Kupfersalzen einen braunrothen Abdruck erhalten, mit Eisensalzen einen blauen, wenn man das Papier mit einer Auflösung von Blutlaugensalz getränkt hat. Man kann so von einer einzigen Platte mehrere recht gute Abdrücke erhalten. Indess noch wichtigere Resultate in künstlerischer und gewerblicher Beziehung hat der Verf. durch Uebertragung der Tafeln auf Kupferplatten, sowol auf galvanoplastischem Wege, wie durch blossen mechanischen Druck erhalten. Um durch Naturselbstdruck die feinsten Linien ganzer Blätter und Pflanzen wieder zu geben, bediente sich v. Auer in Wien bekanntlich des Mittels, die zu copirenden Gegenstände zwischen eine polirte Eisenplatte und eine Bleiplatte gelegt durch die Walze einer Kupferdruckpresse laufen zu lassen. Durch den hierbei ausgeübten Druck pressen sich die zu copirenden Objekte in die Bleiplatte ein, und eine galvanoplastische Copie der letzteren liefert hierauf eine Kupferplatte mit dem Objekt in Relief. Eine zweite Kupferplatte von dieser wieder als galvano-plastischer Abdruck gewonnen, liefert das Objekt vertieft, zum Kupferdruck geeignet, Abdrücke, welche auf der Münchner (1854) und der Pariser (1855) Weltausstellung die Bewunderung der Beschauer erregten. Des Verfassers Krystallisation nun, wenn erzeugt auf Platten von Eisen oder polirtem Stahl, liefern unter ähnlicher Behandlung Abdrücke von der grössten Sauberkeit, und wenn man sie in der eben erwähnten Weise überträgt, vertiefte

1) Fr. Kuhlmann, Compt. rend. LIX p. 577, 641, 1069; Institut 1864 p. 313, 329; 1865 p. 3; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 112, 224; Monit. scientif. 1865 p. 165; Polyt. Notizbl. 1865 p. 3.

2) Jahresbericht 1864 p. 313.

Kupferplatten, vollkommen geeignet zum Abdruck auf Papier oder gewebte Stoffe. Die kleinsten Einzelnheiten werden treu wieder gegeben, und die Krystallisation zeigt sich ungestört selbst dann, wenn es sich um Reproduktion gewässerter Salze von anscheinend geringer Widerstandsfähigkeit handelt. Indessen erleidet doch bei dieser Methode die Bleiplatte eine bedeutende Streckung, in deren Folge das Objekt etwas verzogen wird. Andererseits ist aber auch das Verfahren allzu umständlich. Der Verf. hat daher einen einfacheren und billigeren Weg aufgesucht und erhielt dabei noch überdiess Copien von grösserer Treue. Um nämlich ganz getreue Copien zu erhalten, ist es nothwendig, sich der *gewöhnlichen* Pressung zu bedienen, nicht der Wirkung eines Walzwerks, sondern eines vertikalen, gleichzeitig auf die ganze Fläche wirkenden Drucks. Man erreicht diess entweder mittelst einer Schraubenpresse, oder besser noch mittelst einer hydraulischen Presse. Aber die Methode ist nur anwendbar bei Zeichnungen von geringer Ausdehnung; für grössere würde man eines allzu grossen Druckes benöthigt sein. Folgendes Verfahren ist nach mancherlei Vorversuchen als das beste erkannt worden, sowol in Bezug auf Billigkeit, als grosse Genauigkeit des Erzeugnisses. Der Verf. lässt seine Krystallisationen auf Platten von Eisen, polirtem Stahl oder auch Neusilber anschiessen, da letzteres sich sehr widerstandsfähig erwies. Anstatt nun eines Abdrucks in Blei, macht der Verf. einen solchen direct in eine ausgeglühte Kupferplatte, indem er diese auf die mit dem krystallinischen Ueberzug versehene Platte legt und beide zusammen durch eine kräftig wirkende Walze laufen lässt. Durch dieses Verfahren entstehen aus den Erhabenheiten des Dessins Vertiefungen auf der Kupferplatte, die, sowie sie aus der Walze kommt, ohne Weiteres zum Abdruck auf Papier oder gewebte Stoffe dienen kann. Da die Streckung des Kupfers bedeutend geringer als die des Bleies ist, so erhält man die Zeichnung treuer und umgeht überdiess die Nothwendigkeit zweier galvanoplastischer Niederschläge. Ausserdem ist die gewonnene Kupferplatte härter, als eine galvanoplastische. Die vollkommene Erhaltung der Krystallgebilde auf den Originalplatten bei Anwendung so grossen mechanischen Druckes ist bemerkenswerth. Des Verfassers Methode wird man auch mit gutem Erfolg anwenden können, um bei strenger Kälte die Eisblumen zu fixiren, welche durch langsame Condensation der Feuchtigkeit auf Metallplatten zu erhalten sind. Die Eisblumen an Fensterscheiben bieten ja Gestaltungen, welche denen auf den Platten sehr ähnlich sind, besonders jenen, welche vermittelst Eisen- und Kupfervitriol gewonnen worden sind.

Obgleich das so eben beschriebene Verfahren das billigste und für gewerbliche Zwecke dienlichste ist, so möchte doch die galvanoplastische Methode da vorzuziehen sein, wo es sich um sehr genaue

Resultate handelt. In solchen Fällen macht der Verf. directe Abdrücke, aber nicht in Blei, sondern indem er Guttapercha auf die mit dem krystallinischen Dessin überzogene Glas- oder Spiegelplatte presst. Die Guttaperchaformen dienen hierauf zur galvanoplastischen Matrize für Kupferplatten mit erhabenem Dessin, von welchen dann auf dem gleichen Wege der galvanoplastischen Ablagerung wieder eine vertiefte Platte als Abdruck gewonnen wird, welche dann zum Kupferdruck auf Papier u. s. w. dient. Selbst die feinsten Krystallisationen können so auf Papier oder Zeug copirt werden. Um aber ansehnlich kräftige Reliefs von einer gewissen Dicke zu erlangen, muss man die Lösungen der Salze in öfterer Wiederholung auftragen, oder diese Lösungen mit einem amorphen Körper (Dextrin, Gummi,) verdicken. Wenn die Muster auf den als Niederschlag gewonnenen Kupferplatten hoch genug im Relief sind, so können sie als Verzierung von Silberarbeiten Verwendung finden.

Für den Ueberdruck auf Papier oder auf Gewebe blieb noch eine Hauptsache zu erstreben, nämlich die Erzeugung von Dessins ohne Ende, anstatt vereinzelter Abschnitte, deren Ränder nirgends zusammen passen können. Der Verf. hat dieses Ziel dadurch erreicht, dass er die Muster auf der Oberfläche metallener Cylinder krystallinisch anschliessen liess. Ueberzieht man solche Cylinder von Gusseisen oder Stahl gleichmässig mit der Salzlösung, so bedeckt das anschiessende Muster die ganze Oberfläche ebenso gleichmässig, wenn man nur während dieses Vorganges Sorge trägt, den Cylinder anhaltend langsam um seine Axe zu drehen. Das so erhaltene Muster ist dann ohne Ende, indess bietet die Uebertragung auf Papier oder Zeug noch Schwierigkeiten, die der Verf. jedoch bereits zum Theil überwunden hat. Man kann diese Uebertragung auf zweierlei Weise bewirken. Nach der einen Art überträgt man das auf einer Stahlwalze fixirte Muster durch den blossen Gegendruck auf eine zweite kupferne Walze oder auf eine Platte von geglühtem Kupfer, und erhält so das Muster vertieft. Nach der anderen Methode lässt man die Krystallfiguren auf der Oberfläche einer kupfernen Walze anschiessen, spannt letztere mit einer zweiten Walze gleichen Durchmessers von polirtem Stahl zusammen und lässt durch den bei der Rotation entstehenden Druck, das Muster sich in die Kupferwalze eintiefen.

Zum Schlusse dieser Mittheilungen erwähnt der Verf. noch, dass das Ueberdrucken der krystallinischen Muster auch eine nützliche Anwendung bei dem Druck von Banknoten oder ähnlichen Creditpapieren finden zu können scheint. Jede krystallinische Platte ist ein Unicum; auf keine Weise, selbst nicht bei der sorgfältigsten Wiederholung aller Umstände würde man im Stande sein, bei einem zweiten Krystallisationsakte ein identisches Resultat zu erhalten. Andererseits würde

der Grabstichel des geschicktesten Künstlers davon abstehen müssen, jene seltsamen und phantastischen Verzweigungen in ihrer Feinheit wieder zu geben. Man würde also die völlig gleichen Muster nur auf photographischem Wege wieder erhalten können. Bekanntlich kann man aber Bankbillets mit einer Tinte drucken, deren Farbe die Photographie nicht wieder giebt und sie auf diese Weise vor photographischer Nachahmung und Fälschung schützen. Wenn man also die Dessins mit blassblauer Tinte auf hellgelbem Papier abdruckte, so würde alle photographische Kunst zur Erreichung des Ziels ihrer fälschenden Nachahmung nichts helfen können, und nur der Grabstichel würde als letztes Hülfsmittel des Fälschers übrig bleiben. Man braucht aber nur diese verwickelten krystallinischen Muster anzusehen, um sich zu überzeugen, dass sie als Untergrund eines ausserdem mit dem Texte überdruckten Bankbillets absolut unnachahmlich sein würden [1].

---

1) C. Piil beschreibt in einer Brochüre über unnachahmliche Werthpapiere (Braunschweig 1850) ein Verfahren der Herstellung von Druckplatten (p. 27), wobei die Zeichnung durch Krystallisation *nach Art der gefrornen Fensterscheiben* erzeugt wird. W.

B. Keramik.

E. v. Sommaruga[1]) (Chemiker in der k. k. Porzellanfabrik in Wien) lieferte Beiträge zur Chemie der Thone, die sich auf die in der Wiener Fabrik zur Verarbeitung kommenden Materialien, sowie auf die Beantwortung der Frage beziehen, ob bei der Temperatur des Porcellanofens (etwa 1800°) sich Alkalien verflüchtigen oder nicht. Die Wiener Porcellanmasse besteht aus Passauer fetter und magerer Porcellanerde, Zettlitzer Erde[2]), Feldspath, Quarz und Kalk.

Passauer Erde I.		Passauer Erde II.		Zettlitzer Erde.	
SiO_3	= 45,625 Proc.	SiO_3	= 44,904 Proc.	SiO_3	= 45,960 Proc.
Al_2O_3	= 36,038 „	Al_2O_3	= 34,289 „	Al_2O_3	= 37,969 „
Fe_2O_3	= 0,777 „	Fe_2O_3	= 0,847 „	Fe_2O_3	= 0,831 „
CaO	= 0,395 „	CaO	= 1,226 „	CaO	= 0,196 „
MgO	= 0,025 „	MgO	= 0,271 „	MgO	= 0,440 „
[3]) KO	= 0,451 „	KO	= 0,590 „	KO	= 1,002 „
NaO	= 0,308 „	NaO	= 0,394 „	NaO	= 0,645 „
HO	= 16,284 „	HO	= 16,849 „	HO	= 14.211 „
	Spuren Mn; SO_3.		Spuren Mn; SO_3.		Spuren Mn; SO_3.
	99,9030 Proc.		99,370 Proc.		101,254 Proc.

Der Feldspath, der den Erden zugesetzt wird, wird entweder roh oder geschmolzen verwendet; letzterer ist leichter zu zerkleinern und verdient somit den Vorzug, wenngleich auch das Brennen seinen Preis erhöht. Der Feldspath, der hier zur Verwendung kommt, stammt aus dem böhmischen Urgebirge, ist sehr rein und weiss; im Porcellanofen schmilzt er leicht zu einer glasartigen Masse, erleidet aber hierbei keine chemische Veränderung, wie dies die folgenden Analysen von rohem und geschmolzenem Feldspathe beweisen.

---

1) E. v. Sommaruga, Chem. Centralbl. 1865 p. 268; Dingl. Journ. CLXXVII p. 383; Polyt. Centralbl. 1865 p. 865.

2) Vergl. die Analysen dieser Erden von Knaffl, Jahresbericht 1864 p. 321.

3) Die Alkalien wurden durch Aufschliessen mit gasf. FlH bestimmt, der geringen Menge wegen aber nicht getrennt, sondern berechnet.

Feldspath roh.		geschmolzen.	
SiO_3 = 65,868 Proc.		65,709 Proc.	
Al_2O_3 = 25,658 „		25,367 „	
Fe_2O_3 = 0,269 „	FeO	0,292 „	Durch den Hartbrand wird Fe_2O_3 zu FeO reducirt.
CaO = 0,362 „		0,233 „	
MgO = 0,102 „		Spuren „	
KO = 4,709 „		4,695 „	
NaO = 3,093 „		3,084 „	
HO = 0,578 „		0,694 „	
Mn = Spuren		Spuren „	
100,739 Proc.		100,074 Proc.	

Kalk und Quarz enthalten beide keine Verunreinigungen, sind beide sehr weiss; letzterer wird ebenfalls der leichteren Zerreiblichkeit wegen gebrannt und in kaltes Wasser geworfen (geschreckt), wodurch er schon ganz feinkörnig splitterig wird und die Arbeit des weiteren Zerreibens sich sehr vermindert. Die Analyse des Kalks und Quarzes ergab:

Kalk.	Quarz.
SiO_3 = 2,239 Proc.	SiO_3 = 98,960 Proc.
CO_2 = 44,232 „	CaO = 0,198 „
Al_2O_3 = 0,549 „	HO = 0,484 „
CaO = 49,366 „	Mn = Spur „
MgO = 0,183 „	99,642 Proc.
HO = 3,751 „	
100,232 Proc.	

Die Zusammensetzung der Masse geschieht jetzt durch einfaches trockenes Mengen der abgewogenen Bestandtheile, worauf sie gemeinsam geschlämmt werden. Das Schlämmen geschieht mit warmem Wasser von circa 30°, die feine Masse wird von einem Rührwerke unter Zuströmen des Wassers aufgerührt [1]) und fliesst dann durch eine Reihe sehr feiner Siebe in aus Cement gemauerte Tröge, wo sich in 8—9 Tagen die Klärung des Wassers vollzieht, worauf das klare Wasser durch Kautschukheber abgezogen und die Masse in leinene Beutel gefüllt wird. Die in der Wiener Porcellanfabrik im Gebrauche stehenden Säcke sind bedeutend kleiner als an anderen Orten, sind aber durch eine Appretur mit Leinöl viel haltbarer; ihre Dauer, die früher ungefähr 2 Monate betrug, ist jetzt durch diese Präparirung auf 9 bis 10 Monate gestiegen. Das Auspressen geschieht unter einer einfachen Presse. Der Verf. hat sich besonders mit dem Schlämmprocess beschäftigt und nachgewiesen, dass die Verbesserung, d. h. das Feuerfesterwerden eines Thones durch die Schlämmung lediglich auf einer Auslaugung beruht, bei welcher Alkalien und alkalische Erden durch das Wasser ausgezogen werden. Beistehende Tabelle giebt die Zu-

1) Früher wurden die Materialien nach inniger Mengung aufgekocht und nach der Klärung des Wassers die Masse ebenfalls ausgepresst.

sammensetzung des Porcellans an, die durch Rechnung aus den Analysen der einzelnen Bestandtheile resultiren müsste A; die wirklich gefundene B. 100 Theile Wiener Porcellanmasse bestehen aus:

Passauer Erde I.	=	25,25
Passauer Erde II.	=	27,75
Zettlitzer Erde	=	24,50
Geschm. Feldspath	=	14,25
Kalk	=	3,75
Quarz	=	4,50
		100,00

	SiO_3	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Passauer Erde I.	11,520		9,100	0,196	0,100	0,006
Passauer Erde II.	12,461		9,515	0,235	0,340	0,075
Zettlitzer Erde	11,260		9,302	0,204	0,048	0,108
Feldspath	7,364		3,615	0,046	0,019	Spur
Quarz	4,453		0,021		0,009	
Kalk	0,084	1,659			1,851	0,007
Summe	47,142	1,659	31,553	0,681	2,367	0,196
[1]) Auf trockn. Gewicht	56,230		37,621	0,738 FeO	2,822	0,234
Gefunden	58,192		37,897	0,565 FeO	1,669	0,123

	KO	NaO	HO
Passauer Erde I.	0,114	0,078	4,112
Passauer Erde II.	0,164	0,109	4,676
Zettlitzer Erde	0,245	0,158	3,482
Feldspath	0,669	0,439	0,096
Quarz			0,022
Kalk			0,141
Summe	1,192	0,784	12,529
[1]) Auf trocknes Gewicht	1,421	0,934	A.
Gefunden	0,351	0,227	B.

Bei Vergleichung von A und B zeigt sich im SiO_3 und Al_2O_3 Gehalt eine Zunahme, in den übrigen Bestandtheilen eine Abnahme. Die die Feuerbeständigkeit eines Thones verringernden Substanzen sind somit durch das Schlämmen entfernt worden, worauf die Wichtigkeit des Schlämmens bei Thonen beruht. Es wurde diese Auslaugung auch direct nachgewiesen, indem gleiche Volumina des Schlämmwassers und des Ablaufwassers vorsichtig eingedampft wurden; 150 Vol. des ersteren hinterliessen 0,0489 Gr., 150 Vol. des letzteren 0,0641 Gr.

Da fast alle Urgebirgsgesteine Kiese eingesprengt enthalten, durch deren Verwitterung Thone mit einem Gehalte an Sulfaten entstehen, letztere aber nichts weniger als feuerfest sind, so müssen selbe zum grössten Theile entfernt werden, um zum Entstehen eines feuerfesten Materials die nöthigen Bedingungen zu liefern. Diesen Process hat die Natur auch wirklich vollzogen, und es scheint, dass hierzu eine

---

1) Durch das Hartbrennen geht CO_2 weg und Fe_2O_3 wird zu FeO reducirt.

ziemlich lang dauernde Berührung zwischen Wasser und Thontheilchen erforderlich war; denn je weiter die Thone von ihrem Entstehungsorte entfernt sind, desto besser, desto feuerbeständiger pflegen sie zu sein. Ein sehr lehrreiches Beispiel für die von der Natur vollzogene Schlämmung bietet ein Thonlager an der Donau. Der sog. Göttweiher Tachet (Thon), einer der besten Thone Oesterreichs, zeigt muldenförmige Auswaschungen in seinem Lager, die mit einem weit besseren Materiale ausgefüllt sind, als das Hauptlager darbietet. Dieser „Haupttachet" verdankt seine Entstehung lediglich den mechanisch-chemischen Veränderungen, die durch natürliche *Schlämmung* mit dem gewöhnlichen Tachet vor sich gegangen sind. Analytische Belege für den Unterschied dieser Thonsorten liegen zwar keine vor, es sind aber Feuerproben in genügender Anzahl aus den verschiedensten Fabriken bekannt, durch welche die vorzüglichere Qualität des Haupttachets erwiesen ist. Der Verf. hat daran gedacht, diese künstliche Aufbesserung praktisch zu verwenden, indem Wiens Umgebungen einen grossen Reichthum gewöhnlicher zur Mauerziegelbereitung geeigneter Thonsorten enthalten, die aber durchaus nicht den Anforderungen, die man an ein wahrhaft feuerfestes Material stellt, entsprechen. Da sich Wasser in genügender Menge findet, so würde eine mit Schlämmung verbundene Auslaugung dieser Thonsorten auf keine grossen Schwierigkeiten stossen. Verf. war noch nicht in der Lage, Versuche anzustellen, wie weit eine Schlämmung in gedachter Richtung führen würde, und ob in Folge hiervon auch ein pekuniärer Vortheil sich ergeben würde.

Ausser dem Schlämmen giebt es noch ein Mittel, Thone feuerbeständiger zu machen; man lässt sie nämlich längere Zeit an der Luft liegen [sogenanntes Faulen[1]]. Bei der Porcellanfabrikation erhält die Masse, die schon geschlämmt ist, die Form von parallelepipedischen Kuchen, die über einander aufgeschichtet den Einwirkungen der Atmosphäre überlassen werden. Dass dieses Sichselbstüberlassen der Masse einen vortheilhaften Einfluss auf deren Feuerbeständigkeit hat, ist eine alte, schon den Chinesen bekannt gewesene Thatsache. Letzgenanntes Volk, das wie in Bereitung anderer Körper so auch in der Porcellanfabrikation Vorzügliches leistete, dehnte die Dauer der Lufteinwirkung auf die Porcellanerde bis auf 100 Jahre aus[2]). Im Allgemeinen nahm man als die Ursache dieser Besserung eine nachträgliche Verwitterung an. Verf. hat die Verwitterung auch bestimmt nachweisen können. Wie oben angeführt worden, enthalten die hier zur Verwendung kommenden Porcellanerden durchweg Spuren von schwefelsauren Salzen;

1) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 204.
2) Vergl. Ebelmen und Salvétat (1851), Annal. de chim. et de phys. XXXI p. 257; Journ. für prakt. Chemie LII p. 305.

durch die Anwesenheit organischer Substanzen, die leicht erklärlich ist[1]), tritt eine Reduktion der Sulfate zu Schwefelmetallen ein, die selbst wieder durch die Berührung mit der Luft in Schwefelwasserstoff und kohlensaure Salze umgesetzt werden. Die Bildung und Umsetzung dieser Verbindungen geht unter Wärmeentwickelung, veranlasst durch den Druck, den die Masse selbst ausübt, und unter oft intensivem Geruche nach Schwefelwasserstoff vor sich. Die hierbei entstehenden Carbonate werden von dem aus der Masse noch abtropfenden Wasser aufgenommen, wodurch die Feuerfestigkeit natürlich gewinnen muss.

In Bezug auf die oft ausgesprochene Vermuthung, dass sich *Alkalien im Porcellanfeuer verflüchtigen* können, glaubt der Verf. schliesslich erwidern zu können, dass ausser den oben angeführten faktischen Beweisen auch schon theoretische Gründe vorhanden sind, die eine solche Annahme sehr bedenklich erscheinen lassen. Einer Verflüchtigung von Alkalien, wie sie beim Hohofenbetriebe beobachtet wird, geht stets die Reduktion der Metalle aus den Oxyden, die durch Eisen in der Weissglühhitze erfolgt, voraus. Da aber solche energische Reduktionsmittel im Porcellanofen fehlen, dürfte von einer Reduktion und in Folge dieser von einer Verflüchtigung kaum die Rede sein, wenn auch die Temperatur eine so hohe ist, dass Platinmohr zum Sintern kommt.

Wie früher der feuerfeste Thon von Klingenberg[2]) und andere feuerfeste Thonarten[3]), wurde nun auch der feuerfeste Thon von Schwarzenfeld bei Schwandorf (zwischen Amberg und Regensburg) von C. Bischof[4]) pyrotechnisch untersucht. Aus der Untersuchung geht hervor, dass bei 100° getrockneter Thon in 100 Theilen enthielt:

Thonerde		30,69	
Kieselerde	chem. geb.	31,95	53,10
	Sand	21,15	
Eisenoxyd		3,41	5,02
Kalk		0,28	
Kali		1,33	
Magnesia		0,32	
Wasser und Organisches		10,50	
		99,63	

Die weitere Untersuchung, hinsichtlich deren Details auf die Abhandlung verwiesen sei, lehrt, dass der fragliche Thon zu den entschieden strengflüssigen und vorzüglich bindenden gehört.

1) Es dürfte das, was von den Auspresssäcken hängen bleibt, genügen.
2) Jahresbericht 1864 p. 326.
3) Jahresbericht 1861 p. 304; 1863 p. 415.
4) C. Bischof, Dingl. Journ. CLXXV p. 447—451.

Kerpely[1]) macht auf die Möglichkeit der Beschaffung billiger feuerfester Thone (für Hüttenzwecke) aufmerksam. Kalk und Eisen enthaltender Thon wird in einem Schlämmtrog mit Rührschaufeln hinlänglich vertheilt, mit so viel kochendem Wasser übergossen, dass dasselbe den Thon um 24—30 Centim. überragt und unter beginnendem Umrühren 2 Proc. der Thonladung Salzsäure hinzufügt. Nach fortgesetztem Rühren lässt man einige Stunden absetzen, leitet die saure Flüssigkeit in einen zweiten Schlämmtrog, dem man später noch 1 — $1^1/_2$ Proc. Salzsäure zusetzt, wäscht die Masse mit heissem Wasser gut aus und wirft sie auf ein über den Abflussgraben gespanntes Leinwandfilter. In vier Waschtrögen kann man täglich an 100 Ctr. Thon reinigen, wofür sich die Waschkosten auf 5 fl. bis 5 fl. 80 kr. stellen. — Um bituminöse gebrannte Schiefer wieder plastisch zu machen, fügt man zum Bindewasser 5 Proc. Schwefelsäure und lässt zwei Tage liegen. Beim Brennen in hoher Temperatur entweicht die Schwefelsäure wieder.

Elsner[2]) giebt folgendes Mittel zur Unterscheidung des Porcellanthons von gewöhnlichem Thon an. Da im Handel nicht allein geschlämmte Porcellanerden (Kaoline), sondern auch weisse geschlämmte Thonarten überhaupt vorkommen, welche letztere bekanntlich zur Porcellanfabrikation nicht verwendet werden können und doch im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit den Porcellanthonen besitzen, so ist ein leicht auszuführendes Verfahren sehr wünschenswerth, die Porcellanthone von den andern Thonarten unterscheiden zu können. Nachstehender Weg hat sich dem Verf. bei seinen in dieser Hinsicht angestellten Versuchen als am zweckmässigsten bewährt. Die Proben müssen, wenn sie nicht etwa schon im geschlämmten Zustande sich befinden, geschlämmt, d. h. von beigemengten Quarztheilchen befreit werden; die geschlämmten Proben werden in Porcellanschälchen bei 100° C. getrocknet. Von den trocknen geschlämmten Proben, wobei vorausgesetzt wird, man habe eine Porcellanthonprobe und eine gewöhnliche (weisse) Thonprobe zu untersuchen, werden gleiche Volumina in Reagensgläschen geschüttet, dieselben mit ihrem etwa vier- bis sechsfachen Volumen chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit so lange umgeschüttelt, bis das Ganze ein gleichförmiges Gemisch darstellt. Man lässt nun die Mischung so lange ruhig stehen, bis ein Bodensatz entstanden ist, über welchem eine klare Flüssigkeit steht; schon hierbei unterscheidet sich das Verhalten des Porcellanthons von dem des gewöhnlichen

1) Kerpely, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 432.
2) Elsner, Chem.-techn. Mittheil. 1863/64 p. 195; Dingl. Journ. CLXXV p. 85; Polyt. Centralbl. 1865 p. 282.

Thons, denn bei ersterem findet die Absonderung des Niederschlags und die Klärung des Gemisches weit später statt als bei den gewöhnlichen Thonsorten; nach völliger Klärung der über dem Bodensatze stehenden Flüssigkeit wird dieselbe vorsichtig in ein Becherglas gegossen und jede derselben für sich mit ihrem vier- bis sechsfachen Volumen destillirten Wassers vorsichtig verdünnt; nach völligem Erkalten der Mischungen werden dieselben, natürlich jede für sich, mit Aetzammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) übersättigt, wo nun, wenn die untersuchte Probe Porzellanthon (Kaolin) war, sofort ein zarter weisser Niederschlag entsteht, was bei den auf gleiche Weise behandelten Thonproben nicht der Fall ist (ausser einer erst weit später erfolgenden Ausscheidung von zartem Eisenoxyd).

Der Grund dieses Verhaltens liegt wol in der feineren Zertheilung der durch allmälige Zersetzung primitiver Gebirgsarten (und des Feldspaths) entstandenen Porzellanthone, welche daher schon bei gewöhnlicher Temperatur (12—15° C.) durch die concentrirte Schwefelsäure angegriffen werden, was bei den gewöhnlichen Thonen erst bei Erwärmung des Gemisches derselben mit Schwefelsäure stattfindet; hiernach ist es auch erklärlich, dass die Mischung der Porcellanthone mit concentrirter Schwefelsäure sich weit später klärt, als die mit den gewöhnlichen Thonarten, denn bei den Porcellanthonen scheidet sich, während Thonerde sich auflöst, Kieselsäure in sehr fein zertheiltem Zustande aus, welche die schnelle Absonderung des Bodensatzes verzögert, was bei der Behandlung der gewöhnlichen Thonarten mit Schwefelsäure nicht stattfindet, daher sich letztere schneller aus dem Gemische absondern und auch die Klärung des Gemisches in diesem Falle schneller stattfindet. Die so eben angegebene Unterscheidung der Kaoline von anderen Thonarten (hier sind besonders die feuerbeständigen Thone gemeint) hat dem Verf. bessere Resultate ergeben, als die sonst zu gleichem Zwecke vorgeschlagene Kali- oder Natronlauge.

J. G. Gentele[1]) bespricht die Schlämmvorrichtungen der Thone. In England bestehen dieselben überall der Hauptsache nach a) aus den Vorrichtungen, durch welche die Thone zu einer dünnen Milch in Wasser zerrührt oder zertheilt werden, und b) aus den Siebvorrichtungen, welche diese Milch nachher passirt, um mitfolgende Unreinigkeiten, Stroh, Körner, Schwefelkies etc., zurück zu halten.

α) Die Vorrichtungen zum Aufrühren der Thone in Wasser bestehen gewöhnlich aus einem vertical stehenden, nach oben etwas konischen Bottiche mit starkem Boden. In demselben steht eine verticale Axe,

1) J. G. Gentele, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 225; Polyt. Centralblatt 1865 p. 1647.

an welcher in Kreuzform zwei horizontal liegende Balken befestigt sind, in denen verticale Rechen aufgezogen sind. Die Axe und der Rechen werden im Bottiche mittels einer Transmission im Kreise herum gedreht. Man füllt eine Quantität Thon mit der nöthigen Menge Wasser in den Bottich, und lässt den Rechen laufen, bis die Thonmilch das verlangte specifische Gewicht zeigt, worauf man abzapft und wieder beschickt. Eine solche Einrichtung ist indessen ihrer Leistung nach eine höchst unvollkommene. Der Thon legt sich rasch zu Boden, und das Rechenkreuz schiebt ihn beständig vor sich her, wodurch eine starke Reibung entsteht, die viel Kraft erfordert, und wodurch auch der untere Theil des Bottichs bald abgenutzt wird. Das über dem Thone stehende Wasser kommt in rotirende Bewegung, und es ist wol hauptsächlich diese, welche durch Reibung die langsam erfolgende Zertheilung des Thones und der entstehenden Klumpen von oben nach unten bewirkt.

Bei dem Umbau des Schlämmwerkes einer nach englischer Methode arbeitenden Fabrik wurde nach dem Vorschlage des Verf. folgende Einrichtung getroffen, deren Leistung weit grösser ist, und welche ohne Zeichnung beschrieben werden kann. Die Einrichtung gleicht im Wesentlichen derjenigen eines grösseren Holländers der Papierfabriken. Ein Trog, welcher inwendig einen halben Cylinder bildet, vertritt die Stelle des Bottichs. Er liegt horizontal und in seiner Axe liegt eine ebenfalls horizontale Welle mit einem Transmissionsrade, wodurch dieselbe die rotirende Bewegung erhält. Diese Welle ist mit Rechen oder Zähnen besetzt, welche bis nahe an den Boden des Troges und seines cylindrischen Umfanges reichen. Auf den von starkem Holze gefertigten Trog ist ein vierkantiger Kasten gebaut, dessen Höhe etwas grösser als der Radius des Cylinders ist, so dass der Rechen sich unterhalb im Cylinder und oben im Kasten bewegt. Die Welle des Rechens geht an beiden Enden durch die Wände in dichten Stopfbüchsen hervor, so dass das Transmissionsrad aussen aufgesetzt werden kann. Bei der Arbeit wird eine gewisse Menge Thon in den Trog gebracht, das nöthige Wasser hinzu gelassen, und nun das Gemisch der Bewegung überlassen, bis die Thonmilch das gewünschte specifische Gewicht erlangt hat.

Man wird den Grund leicht einsehen, warum diese Maschine leichter arbeitet und weniger Kraft erfordert, als die bisherigen Vorrichtungen. Der Thon wird nämlich hier nicht als ein todter Klumpen im Kreise herum gedreht, sondern beständig im Wasser gehoben, welches auch nicht die rotirende Bewegung annimmt, wie in den verticalen Bottichen. Er wird durch die Rechen nicht blos vor sich her geschoben, sondern auch auf vielfache Weise zerrissen. Mit dieser Einrichtung ist noch ein wesentlicher Vortheil verbunden, den man

benutzen kann. Man kann die Maschine nämlich in der Höhe anbringen, so dass die Thonmilch aus dem Troge von selbst in die Sieb- und Schlämmvorrichtung abfliesst, während eine so hohe Aufstellung des bisherigen Schlämmbottichs wegen der Transmissionseinrichtung und der Höhe des verticalen Rechens stets schwierig ist. Ueberdies nimmt der Bottich auf hohen Balkenlagern leicht eine oscillirende Bewegung an; stellt man ihn aber im Erdgeschoss auf, so muss die abgelaufene Thonmilch wieder durch Pumpen gehoben werden, um sie auf dieselben Siebvorrichtungen gehen lassen zu können.

β) *Die Vorrichtung zum Sieben der Thonmilch* besteht gewöhnlich aus einem Reservoir, einem viereckigen Kasten, auf welchem mehrere vierkantige Siebe angebracht sind, die durch einen Mechanismus eine stossweisse erfolgende hin und her gehende Bewegung erhalten. Man lässt die Thonmilch in solchem Verhältniss aus ihrem Behälter auf die Siebe fliessen, dass der Boden der letzteren von Flüssigkeit stets unbedeckt bleibt, d. h. dass Alles hindurch geht, was hinzu fliesst. Nun sammeln sich auf den Sieben verschiedene gröbere Unreinigkeiten zu Klumpen an, welche auf denselben hin und her fahren und von Zeit zu Zeit heraus genommen werden müssen. Sie zerstören durch ihre Reibung hauptsächlich die Siebe. Ausserdem zerbrechen die eisernen Theile, welche die stossweise Bewegung der Siebe hervorbringen, sehr häufig gerade wegen dieser Bewegungsart. Man kann nun diese Siebe sehr leicht durch cylindrische rotirende Siebe ersetzen. Diese bringt man in schiefer Richtung über dem Reservoir an und bewegt sie durch eine Riemenscheibe. Man kann auch leicht eine Vorrichtung an der Axe anbringen, wodurch dieselbe bei jeder Umdrehung eine kleine stossweise hin und her gehende Bewegung macht, was bei dicken Thonflüssigkeiten das Durchpassiren sehr befördert. Die durchgehende Thonmilch fällt in das Reservoir, während das nicht Durchgehende ausserhalb des Reservoirs sich ansammelt und nicht erst nach langer Reibung und Abnutzung des Siebes heraus geschafft zu werden braucht. Es versteht sich, dass dieselbe Vorrichtung auch zum Absieben fertiger Steingut- und Porcellanmassen, d. h. der Gemische von Thonmilch, Feuerstein, gemahlenem Feldspath etc. anwendbar ist.

Dullo[1]) beschreibt eine Methode des Schmelzens der Glasur. Das Schmelzen der Glasuren geschieht bei fast allen Töpfern (Hafnern) in einer umständlichen, unvollkommenen Art und Weise, die an vergangene Jahrhunderte erinnert. Das Schmelzen wird im eigentlichen Brennofen vorgenommen, der während der Zeit des Glasurschmelzens seinem eigentlichen Zweck entzogen wird; der Ofen

1) Dullo, Deutsche illustrirte Gewerbezeit. 1865 Nr. 16; Polyt. Centralbl. 1865 p. 814.

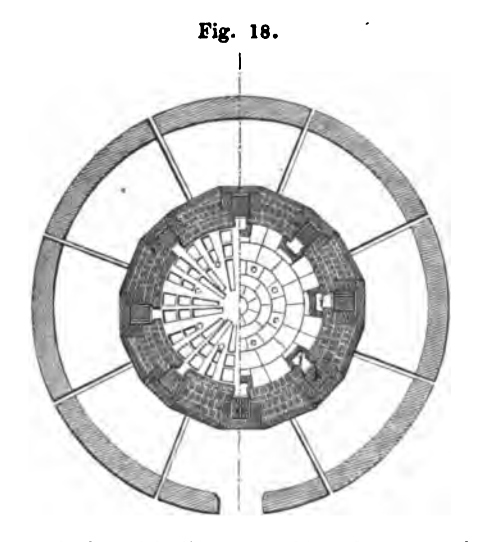
muss dazu jedesmal besonders hergerichtet werden; die Glasur wird auf Sand geschmolzen und muss nachher vom anhängenden Sand befreit werden; die Quantitäten von Holz, welche dazu nöthig sind, um den grossen Ofen auf die Temperatur zu bringen, bei welcher die Glasur schmelzen kann, sind so gross, dass sie in einem für die Töpfer sehr ungünstigen finanziellen Verhältnisse zu der Glasur stehen. Diese und noch manche andere Unbequemlichkeiten veranlassten einen Töpfer, sich folgende Schmelzvorrichtung für Glasur anzuschaffen, die billig herstellbar ist und eine sehr reine Glasur liefert. Ein Kessel von Schmiedeeisen, 3 Fuss hoch und 4 Fuss im Durchmesser, hat zwei starke Griffe, vermittelst deren er an einer eisernen Kette hängt; die Kette läuft an der Decke des Raumes über zwei Rollen und trägt am anderen Ende ein Gewicht, welches dem Gewicht des leeren Kessels gleich ist. Der Kessel ist mit Chamotte ausgefüttert und kann, sobald er mit Glasur gefüllt ist, in den Feuerraum gesenkt werden; er ist bedeckt und hat nur so viel Oeffnung, dass die beim Schmelzen sich entwickelnden Gase entweichen können. Sobald die Glasur gar ist, wird der Kessel in die Höhe gezogen und vom Feuer entfernt, der Deckel abgenommen, die Glasur in Wasser gegossen und der Kessel von Neuem beschickt. Alle diese Operationen gehen sehr leicht von statten und der grösste Vortheil besteht darin, dass der Töpfer ununterbrochen Glasur schmelzen kann, so dass er auf ein oder mehrere Jahre genug hat; dann darin, dass die Glasur nicht ausgeschöpft zu werden braucht, sondern durch Ausgiessen entfernt wird, was sehr reinlich und nicht schwer auszuführen ist, wenn man die nöthigen grossen Zangen hat.

J. Dorfner[1]) liess sich einen Steingutofen mit Torfheizung (für Bayern) patentiren. Ein solcher Ofen besteht aus zwei verschiedenen Theilen, nämlich: dem Mantel und dem Ofen selbst. Der Mantel umgiebt den Ofen in einer 5 Fuss weiten Entfernung (von der Stirnmauer der Heizöffnungen aus gerechnet). Dessen Grundmauer läuft kreisförmig in einer Dicke von 2 Fuss bis zur Erdoberfläche; dann nimmt diese Stärke 6 Zoll ab, und behält also in einer Höhe von 8 Fuss die Stärke von 18 Zoll. Die weitern 10 Fuss Höhe haben eine Mauerdicke von 12 Zoll und der übrige Höhetheil hat bloss 6 Zoll Mauerstärke, dieser Mantel ist mit Ziegelsteinen gebaut. Oben behält dieser Mantel eine runde Oeffnung von $3\frac{1}{2}$ Fuss Durchmesser zum Durchzug des Rauches. Diese Oeffnung ist mit einem eisernen Deckel versehen. Dieser Deckel steht während des Brennens senkrecht; er ruht auf zwei Kurbeln welche etwas aus dem Mittel sind. Bei dem Oeffnen zieht die schwere Hälfte nach unten und der

1) Dorfner, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 278—282.

Deckel steht senkrecht in der Oeffnung. Will man den Deckel ausser der Brennzeit, bei eintretender nasser Witterung schliessen, so wird derselbe mittelst des Drahtes, welcher mit der leichteren Hälfte verbunden ist, und der bis zum Fusse des Ofens herabreicht, zugezogen und der Draht unten befestigt. Der Raum zwischen dem Ofen und dem Mantel ist mit Ziegelplatten gepflastert. (Fig. 19.) Unterhalb dieses Pflasters hat der Mantel 8 Luftcanäle, deren jeder in der Mitte zweier Heizöffnungen mündet. (Fig. 18 und 19.) Die Luftzüge sind $2^1/_2$ Zoll breit und $2^1/_2$ Zoll hoch und sind der Art überpflastert, dass mit dem letzten am Ofen angebrachten Deckstein (welcher oben einen vertieften Griff hat), dieser Kanal offen erhalten oder geschlossen werden kann, je nachdem kalte Luft bei der Heizung mehr oder

Fig. 18.

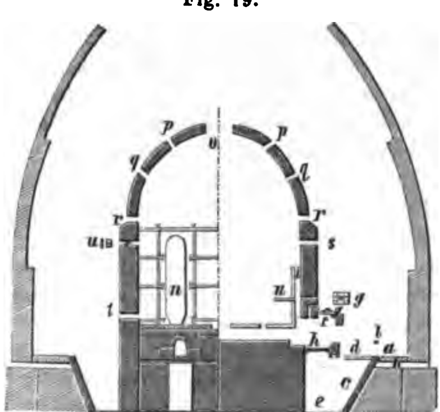


weniger nothwendig ist. Die Thüre des Mantels, aus zwei Flügeln bestehend, bleibt während des Brennens, des gleichen Eindringens der Luft wegen, so viel als möglich geschlossen. Der Grund des Ofens wird, 16eckig so aufgeführt, dass jede Schür-Wand 3 Fuss 3 Zoll, jede Zwischenmauer 4 Fuss 2 Zoll gerade Länge hat. Vor jeder Heizöffnung springt die Mauer im Untergrund bis zum Pflaster in der Breite des Aschenfalles so vor, dass sie oben von der Brustmauer 2 Fuss Entfernung hat, unten aber an die Grundmauer spitz zuläuft *c*. Die obere Oeffnung ist mit einem hölzernen Deckel *d* versehen und bleibt so lange geschlossen, bis nach jedem Brande die erkaltete und erloschene Torfasche aus dem Aschenkasten *e* herausgenommen und an einen eigenen, sichern, feuerfesten Ort gebracht wird. Die Heizung des

Ofens geschieht von der Oeffnung *f* aus, indem bei jedesmaliger Anlegung der Deckel *g* auf die nebige Brustmauer geschoben wird. Der Torf fällt auf den Rost *h* und das Feuer zieht sich von hier aus in die verschiedenen geraden und kreisförmigen Canäle und in die in den Ofen ausgehenden acht Kamine *i*. Die Construktion der verschiedenen Canäle (Füchse) ihre Breite und Höhe sind auf den beiden Figuren zu ersehen.

Das Eindringen des Feuers in den Cylinder, den eigentlichen Brennofen, geschieht durch das mittlere Kurloch, welches 12 Zoll Durchmesser hat, und durch 8 kleinere Kurlöcher, welche sich oberhalb des dritten, runden Feuercanals befinden, wie Fig. 18 in gepflasterter und ungepflasterter Darstellung zeigt. Ausser diesen 9 Kurlöchern wird das Feuer ferner durch die 8 Kamine *i*, welche im Innern des Ofens an den Wänden, oberhalb eines jeden Schürloches angebracht sind, und auf den Plänen im Grund- und Aufrisse gezeichnet

Fig. 19.



sind, in den Ofen geführt. Jeder dieser Kamine ist von feuerfesten Thonziegeln gemauert, und jeder hat bei einer Höhe (vom Pflaster aus) von $3^1/_2$ Fuss — im Lichten an der Mauer eine Länge von 18 und eine Breite von 7 Zoll. Diese Kamine ruhen auf dem Pflaster. Jedes Schürloch hat einen Rost von acht gusseisernen Stangen *h*. Diese Stangen sind nicht regelmässig viereckig, sondern die untere, die Lagerseite, ist etwas schmäler, damit die Torfkruste sich zwischen den Stangen nicht so leicht halten, also desto leichter in den Aschebehälter durchfallen kann, *k* zeigt diese gusseisernen Stangen an ihrem Kopfe in etwas grösserem Maassstabe. Die acht Oeffnungen *l* sind mit Thüren von Thonplatten, welche in Eisen gebunden sind, in Angel und Band gehen und sich in einem Fallhaken schliessen, versehen und werden bloss dann geöffnet, wenn der Rost von Schlacken und Kruste

gereiniget werden muss. Der oberhalb einer jeden Schüre angebrachte Luftcanal *m* hat zwei Zoll im Geviert und wird nach Erforderniss mit einer Thonplatte, in Form eines Briefbeschwerers, mehr oder weniger oder auch gar nicht geschlossen, je nachdem auf einer Heize mehr oder weniger kalte Luft zum gleichmässigen Gange des Feuers erfordert wird. Jedes Schürloch hat wie oben bemerkt einen thönernen, mit Eisen gebundenen 2 Zoll dicken, viereckigen Deckel *g*. Jeder dieser Deckel hat oben einen eisernen Ring, resp. Griff. Mittelst eines Steckens wird der heiss gewordene Deckel vor dem Anlegen vor der Schüröffnung weggeschoben, und nach dem Anlegen wieder auf die Schüre gebracht. Ausserdem hat jeder dieser Deckel vier kleine runde Oeffnungen (Löcher) zum Einlassen der kalten Luft, welche nach Erforderniss auch mit den in Vorrath liegenden thönernen Stöpseln geschlossen werden können. Die Ofenthüre *n* befindet sich zwischen 2 Heizöffnungen auf einer der acht, 4 Fuss 2 Zoll langen Zwischenmauern. Höhe und Weite sind genau nach dem Maassstabe gezeichnet. Das Feuer und der Rauch haben ihren Ausgang in der runden Kuppelwölbung durch die angebrachten Kurlöcher, deren die Kuppel 17 und das Ende des Cylinders 8 hat, und von denen also im Ganzen 25 vorhanden sind. Das oberste runde Kurloch *o* hat 16 Zoll Durchmesser. Um dieses laufen in gleichmässiger Entfernung 8 viereckige Kurlöcher *p*; ebenso im zweiten Kreise 8 solcher vierkantige Oeffnungen *q* jedoch so dass sie nicht in senkrechter Richtung unter den obern 8 Kurlöchern, sondern im Quincunx ⁙ sich befinden. Die im dritten Kranze (oberhalb des senkrechten Cylinders) angebrachten weitern acht Kurlöcher *r* stehen in senkrechter Richtung unter denen des ersten obersten Kranzes *p*.

Das Feuer wird dirigirt, und dessen regelmässiger Gang erkannt durch die Schaulöcher. In dem senkrechten Cylinder befinden sich in einer Höhe von 6 Fuss (von der innern Bodenfläche an gerechnet) drei vierkantige Oeffnungen, Schaulöcher *s*. — Sie sind gleichförmig so vertheilt, dass das vierte mitten in die Thüre treffen würde, und stehen also in senkrechter Richtung unter den im zweiten Kranze der in der Wölbung angebrachten Kurlöcher. Eben so befinden sich in einer Höhe von 9 Zoll ebenfalls drei vierkantige solcher Löcher in senkrechter Richtung unter den obigen *t*. — Diese sechs viereckigen Schaulöcher haben 3 starke Zoll im Geviert und werden mit viereckigen Stöpseln, welche von aussen eingeschoben werden, während des Brennens sorgfältig geschlossen, damit keine kalte Luft eindringen und das Feuer von dem Probelager wegdrängen kann. Jeder dieser Stöpsel nimmt von aussen etwas an seiner Dicke zu damit er fest eingepasst werden kann, und jeder hat in der Mitte ein rundes Loch (1 Zoll Durchmesser), welches mit einem runden, thönernen Stöpsel *u*

wieder geschlossen werden kann. Um nun zu sehen, ob der Ofen beim Brennen regelmässig gehe (das Feuer einen gleichförmigen Zug habe) werden diese kleinen Stöpsel ausgezogen und das Feuer durch dieses runde von aussen nur 1 Zoll weite Schauloch beobachtet. Geht das Feuer nicht gleich, so wird unten durch Züge (*b* und *m*) kalte Luft auf derjenigen Seite des Ofens eingelassen, oder mehr Brennmaterial angelegt, bis der regelmässige, gleichförmige Gang des Feuers erzwungen ist.

Ausser diesen beschriebenen sechs grösseren Schaulöchern hat der Ofen noch weitere acht kleinere, welche von aussen, ausser der Beobachtungszeit nur mit etwas Lehm geschlossen werden. Diese gehen durch den Cylinder und die *innere Kaminwand*, haben eine Höhe von $1^1/_2$ Zoll und eine Weite von nur 3 Linien. Da sie in wagerechter Linie durch beide Mauern gehen, so kann durch diese kleine Schaulöcher das Feuer sowol im Ofen als in den Kaminen beobachtet werden.

Die sechs vierkantigen grössern Schaulöcher dienen zugleich zum *Probe-Ziehen*. Beim Einsetzen des Ofens werden nämlich die Gocker oder Kapsel so gesetzt, dass die Probegocker oder Kapsel mit den Probestücken gerade in gleicher Höhe (wagerecht) vor die sechs grössern Schaulöcher zu stehen kommen. Beim Probeziehen wird der viereckige Stöpsel *u* aus dem Schauloche genommen, mit einer eisernen Zange der vor dem Schauloche stehende Probegocker (Probekapsel) geöffnet und das Probestück herausgenommen. Nach dem Probeziehen wird die Oeffnung wieder sorgfältig geschlossen.

Die Haltbarkeit eines solchen Ofens mehr zu sichern, so muss er mit *sechs schmiedeeisernen Reifen* versehen werden. Der erste untere sechzehneckige Reif befindet sich unterhalb des Feuerkastens, der zweite oberhalb des Feuerkastens, also oberhalb der Thüren, dritte, vierte, fünfte und sechste sind an den senkrechten Cylinder vertheilt. Da die untern dieser Reife den Ofen in der Thürhöhe umgeben, und sie den Eingang in den Ofen hindern würden, so sind diese drei Reife so construirt, dass die drei Reiftheile, welche vor der Thüre sind, herausgenommen und wieder eingesetzt werden können. Es sind nämlich diese untern drei Reife an die neben der Thüre zu beiden Seiten angebrachten und in die Mauer eingelassenen senkrecht stehenden Eisenstäbe angeschraubt. Jedes Reifende spaltet sich innerhalb der senkrecht stehenden Stange, also links und rechts neben der Thür in zwei Laschen. Zwischen diese Laschen kommt, nachdem der Ofen mit Geschirr eingesetzt und die Thüre zugemauert ist, die Vollendung der eisernen Reife. Es wird nämlich das herausgenommene Stück Reif zwischen die Laschen eingepasst und durch eine Stehschraube auf beiden Seiten eingeschraubt, und so die Vollendung der Reife be-

werkstelligt. Der oberste runde und die beiden untern sechzehneckigen Reife bleiben beständig fest anliegend. Die Reife ruhen auf in die Ofenmauer eingetriebenen eisernen Haken, damit sie bei der Erkaltung des Ofens und seiner Zusammengehung nicht abfallen. Die Reife sind 3 Zoll breit und $^1/_2$ Fuss dick. Die Zusammensetzung der einzelnen Reiftheile geschieht durch Verzahnung und das Zusammenhalten dieser Verzahnung durch Anschieben zweier eiserner Bänder.

E. Brescius[1]) (in Frankfurt a/M.) beschreibt ein Verfahren der Darstellung von Goldpulver zum Vergolden von Porcellan (und Glas). Bekanntlich ist das mit Eisenvitriol aus seiner Lösung geschiedene Gold zu dicht, um mit Vortheil zum Vergolden des Glases und Porcellans verwendet werden zu können. Ebenso erhält man das Gold nur schwierig in dem nöthigen fein zertheilten Zustande, wenn man es mit Silber legirt und dieses dann durch Salpetersäure auszieht, wie es hier und da geschieht. Es wird deshalb das Gold ziemlich allgemein mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls[2]) abgeschieden. Bei dieser Arbeit ist es indessen sehr schwer, das Gold vollständig aus seiner Lösung auszufällen, ohne zugleich Quecksilber als Calomel mit hinein zu bringen. So giebt diese Methode leicht Veranlassung zu Betrügereien[3]), oder, da viele Porcellanmaler nach derselben sich ihr Gold selbst darstellen, können wenigstens leicht Täuschungen vorkommen in Betreff der Menge des Goldes, die zum Auftragen mit dem Flusse verrieben werden soll; zudem ist das Arbeiten mit Quecksilber an sich für jene immer eine missliche Sache. Alle diese Uebelstände fallen weg und man hat die geringste Mühe, wenn man das Gold mit Oxalsäure niederschlägt, wobei man unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln leicht ein constantes und ausgezeichnetes Produkt erhält. Aus saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt, ist das Gold ebenfalls zu dicht, es muss aus alkalischer Lösung, und zwar nicht warm oder heiss, gefällt werden, wie es nach den Angaben von C. T. Jackson[4]) geschehen soll, sondern kalt. Operirt man wie folgt, so wird man stets ein in jeder Beziehung ausgezeichnetes Präparat erhalten. 8 Loth Gold werden in $^1/_2$ Pfd. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 1 Pfd. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. wie bekannt gelöst. Ausserdem löst man 24 Loth möglichst reiner und namentlich kieselsäurefreier Potasche in 5 bis 6 Th. destil-

1) E. Brescius, Dingl. Journ. CLXXV p. 217; Polyt. Centralbl. 1865 p. 552; Chem. Centralbl. 1865 p. 304.
2) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 206.
3) Siehe Otto, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 3. Aufl. III. Abtheil. 1860 p. 890.
4) C. T. Jackson, Sillim. Journ. (2) VI p. 187; Pharm. Centralbl. 1848 p. 925; Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 450.

lirten Wassers auf und filtrirt nöthigenfalls die Lösung. Diese Lösung setzt man nach und nach zu der Goldlösung; da sich dabei Kohlensäure entwickelt, ebenso wie beim späteren Zusatz von Oxalsäure, so muss man ein geräumiges Gefäss, am besten eine grosse Porzellanschale, anwenden, um Verluste zu vermeiden. Die erhaltene Flüssigkeit wird noch mit ca. 8 Pfd. destillirten Wassers verdünnt und wenn nöthig in zwei Porcellanschalen zu gleichen Theilen vertheilt. Zu der erkalteten Flüssigkeit setzt man dann vorsichtig eine ebenfalls kalte und klare Auflösung von $^1/_2$ Pfd. Oxalsäure, indem man beständig mit einem Glasstabe umrührt, aber ohne an der Wandung der Schale zu reiben, da sich sonst Gold sehr fest ansetzt. Wird die Goldlösung warm oder heiss mit der Oxalsäurelösung zusammen gebracht, so scheidet sich das Gold leicht in allerdings oft sehr schönen und glänzenden Blättchen aus, die aber zur Vergoldung unbrauchbar sind. Werden die Flüssigkeiten kalt vermischt, so erhält man stets einen äusserst voluminösen und schwammigen schwarzen Niederschlag. Diesen lässt man absetzen, wäscht ihn mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn anfangs gelinde, bis er äusserlich trocken erscheint; dann kann man ihn schärfer erhitzen, bis zur vollständigen Entfernung des Wassers. Nach verschiedenen Versuchen mit auf andere Weise dargestelltem Golde benutzt jezt Porcellanmaler Franz in Frankfurt a/M. nur auf die angegebene Art bereitetes und ist damit in jeder Beziehung zufrieden. Aus der Goldscheideanstalt in Frankfurt a/M. kann solches Gold bezogen werden.

R. Böttger[1]) nahm Veranlassung, einige der in Frankfurt a/M. feilgebotenen irdenen Kochgeschirre einer Prüfung auf Blei[2]) zu unterwerfen, wobei sich herausstellte, dass die Glasur sämmtlicher Geschirre stark bleihaltig war, dass der Genuss von in solchen Gefässen gekochten, ja selbst nur in der Kälte einige Zeit darin aufbewahrten sauren Speisen, wie Sauerkraut, Essig, Obstsäfte aller Art, saure Milch u. s. w. unfehlbar von übeln Folgen begleitet sein dürfte. Da nun bekanntlich lösliche Bleisalze, insbesondere essigsaures Bleioxyd in gewissen Quantitäten giftige Wirkungen äussern, so sollten zur Bereitung saurer Speisen nur solche Gefässe in den Haushaltungen in Anwendung gebracht werden, deren Glasur entweder gar kein Blei enthält (wie deren jetzt von verschiedenen Fabriken geliefert werden), oder doch so wenig, dass schwache Säuren daraus kein Blei auflösen. Die bleireicheren Glasuren sind erfahrungsmässig leichter

---

1) R. Böttger, Jahresber. des physik. Vereins in Frankfurt 1863/64 p. 23.

2) Vergl. E. Erlenmeyer's Arbeit über den nämlichen Gegenstand Jahresbericht 1857 p. 210.

schmelzbar, als die bleiärmeren, erfordern mithin weniger Brennmaterial; der Fabrikant solcher Gefässe findet es daher in seinem Vortheil, bleireiche Glasuren zu verwenden, und das Publikum kauft solche Gefässe, weil sie eben wohlfeil sind und gut aussehen, unbekümmert darum, was für Folgen bei deren Gebrauch daraus entstehen können. Die Annahme, dass in gar manchen Fällen Krankheitserscheinungen, von deren Entstehungsgrund man sich oft keine genügende Rechenschaft zu geben vermag, Folgen sein mögen von dem öfteren Genusse bleihaltiger Speisen, dürfte gewiss nicht gewagt sein. Man warnt das Publikum, und gewiss nicht mit Unrecht, vor Anlagen bleierner Wasserleitungsröhren als gesundheitsschädlich, eifert gegen das Reinigen von Weinflaschen mit Bleischrot, gegen das Verpacken von Schnupftabak in Bleifolie, gegen das Einwickeln von Bonbons und anderen Zuckerwaaren in bunte mit Bleifarben bemalte Papiere, man findet überall gesetzliche Vorschriften über gewisse Grenzen nicht überschreitende Beimischungen von Blei in Zinnwaaren u. s. w., aber an eine ernste Warnung vor dem fast täglichen Gebrauch von Töpfergeschirr mit schlecht eingebrannter Bleiglasur hat man bisher kaum noch gedacht! Bei vor einiger Zeit ausgeführten Untersuchungen in Stuttgart hat man 16 verschiedene Schüsseln und Töpfe, ohne besondere Auswahl, auf Blei geprüft, und in 14 Fällen sehr merkbare, grösstentheils sogar grosse Mengen von Blei nachgewiesen. Kalter gewöhnlicher Essig hatte bei 24stündigem Stehen in solchen circa 1—2 Schoppen fassenden Gefässen, durch Auflösung 0,1 bis 0,3 Grm. Bleizucker gebildet, und bei Behandlung sechs anderweitiger Gefässe von circa 1 Schoppen Inhalt mit heissem schwachen Essig hatten sich nach Verlauf von 1—2 Stunden in dem einen 0,7 Grm., in einem anderen 0,5 Grm., 0,95 Grm., 1,12 Grm., 3,20 Grm., ja in einem Falle sogar fast 5 Grm. Bleizucker gebildet.

C. M. Bauernfeind[1]) stattet einen Bericht ab über die zu Kolbermoor (bei Rosenheim in Südbayern) angefertigten Tuffziegel. Sie werden aus einem Gemenge von sandhaltigem Lehm und Torf hergestellt, sind sehr porös und deshalb sehr leicht (ungefähr halb so schwer als die gewöhnlichen Münchner Backsteine). Die Festigkeit derselben ist nicht so gleichmässig über die ganze Masse verbreitet, wie jene der Backsteine. Nach dem vorliegenden (von einer anerkannten Autorität im Bauwesen verfassten) Berichte eignen sich Tuffziegel wegen ihrer schlechten Wärmeleitung namentlich zum innern Verkleidmauerwerk bewohnter Räume, ausserdem aber auch ihrer Leichtigkeit

1) C. M. Bauernfeind, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865 p. 698; Polyt. Centralbl. 1865 p. 698.

und doch ziemlichen Festigkeit wegen zu Umfassungs- und Zwischenmauern, so wie zu Gewölben, welche nicht stark belastet werden.

L. S.[1]) giebt Vorschriften zum Glasiren für Dachziegel. In Holland nimmt man zu diesem Zwecke z. B. 20 Pfd. Bleiglätte, 3 Pfd. Braunstein und so viel Thon, dass eine aus Thon gebildete Kugel sich in der Glasurmasse schwimmend erhält; die Masse wird allerdings sehr strengflüssig sein, und sich daher für viele Thonarten nicht eignen. Als Anhalt können folgende in München durch sorgfältige Versuche festgestellte Glasuren dienen:

α) Mischungen der Ziegelmasse:

1) 1 Raumth. Letten
½ „ rothe Lehmerde
1 „ Quarzsand

2) 1 Raumth. Mergel
1 „ Quarzsand

3) 1 Raumth. Mergel
1 „ Thon
1 „ Kreide
1 „ Quarzsand.

β) Mischungen der Glasuren:

Für Ziegelmasse 1. und 2.		Für Ziegelmasse 3.	
Bleiasche	12 Gewichtsth.	Bleiglätte	16 Gewichtsth.
Silberglätte	4 „		
Quarzsand	3 „		5 „
Thonerde	4 „		
Kochsalz	2 „		
gestossenes Glas	3 „		4 „
Salpeter	1 „	rothe Erde	1 „

γ) Zur Färbung wurden verwendet:

Für Dunkelviolettbraun	½ Pfd. Braunstein	Auf 10 Pfd. der Glasurmasse.
Für Violet	¼ „ „	
Für Grün	¼ „ Kupferasche	
Für Hellblau	½ Loth Kobaltoxyd	
Für Goldgelb	½ Pfd. Antimon	

Die Materialien werden jedes für sich in einem eisernen Mörser möglichst fein gestossen und erst einzeln, dann vermischt auf der Glasurmühle mit Wasser, worin feiner Thon aufgelöst ist, so lange gemahlen, bis Nichts darin mehr sandartig erscheint. Früher trug man die Glasur trocken auf, besser aber ist die Glasur auf nassem Wege. Die Ziegel werden auf beiden Flächen rein abgerieben und, indem sie beinahe lothrecht über das mit Glasur gefüllte Gefäss gehalten werden, gleichmässig überstrichen; sie saugen die Flüssigkeit so schnell ein, dass sie bald nachher wieder auf Haufen gestellt werden können. Bei einiger Fertigkeit kann ein Arbeiter wol recht gut 5—6000 Stück in einem Tage überziehen.

---

1) Deutsche Industriezeit. 1865 Nr. 25; Dingl. Journ. CLXVII p. 170; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1517; Chem. Centralbl. 1865 p. 896.

Dullo[1]) theilt seine Ansichten über den Grund des Verwitterns (Auswitterns) der Backsteine[2]) mit. Zum Theil liegt die Ursache des Auswitterns in einem Gypsgehalte des Thones, der oft bis zu 15 Proc. betragen kann, indem der durch das Brennen der Steine wasserfrei gewordene schwefelsaure Kalk allmälig Wasser wieder anzieht und durch die bewirkte Volumenzunahme den Backstein sprengt. Ein anderer Grund liegt in dem Kalkgehalte, welcher, weil kalkhaltige Backsteine beim Brennen weniger Brennstoff brauchen, eine Folge des Zusatzes von 10—15 Proc. Kalk zum Thon ist. Man setzt den Kalk dem Thone als Kalkmergel zu, wenn der Thon für sich nicht genügend Kalk enthält. Man brennt nun sehr schwach, man wendet so wenig Brennmaterial an wie möglich, und erhält trotzdem Steine, die äusserlich tadelfrei scheinen. Wären dieselben stark gebrannt, so wären sie auch in der That tadelfrei, denn dann befände sich aller Kalk in chemischer Verbindung mit der Kieselsäure des Thons und trüge zur Festigkeit der Ziegel bei. Bei schwacher Hitze findet aber diese Verbindung nicht statt; der grösste Theil des Kalks ist als Aetzkalk unverändert im Thon geblieben; dieser zieht langsam Kohlensäure an, vergrössert dadurch sein Volumen, und die Folge ist, dass der Stein abblättert, d. h. verwittert. Grössere Stücke von Kalk sprengen den Stein, wie allbekannt ist; regelmässig vertheilter Kalk wirkt, wenn die Hitze beim Brennen nicht gross genug war, nicht so energisch; die Wirkung lässt länger auf sich warten, sie geschieht auch nicht so schnell, aber sie kommt sicher immer. Ausser diesen Ursachen giebt es noch eine, die Veranlassung zur schnellen Verwitterung geben kann, und die ebenfalls ihren Grund hat in dem Trachten, eine billige Waare herzustellen, unbeschadet ihrer sonstigen Eigenschaften. Man stellt nämlich aus dem feuchten Thon, wie er aus der Grube gestochen wird, ohne ihn weiter zu sumpfen vermittelst Thonschneider und Pressen Steine dar, die nur einer sehr geringen Trocknung bedürfen, bevor sie im Ofen gebrannt werden. Die scheinbaren Vortheile dieses Verfahrens bestehen in der kurzen, leichten und desshalb billigen Trocknung; die grossen Nachtheile dieses Verfahrens bestehen aber darin, dass die geringe Menge Feuchtigkeit, die der Thon in der Grube hat, nicht hinreicht, um die einzelnen Thonpartikelchen genügend an einander zu binden. Der Zusammenhalt derartig dargestellter Steine ist nicht so gross, dass nicht das in den Poren derselben gefrierende Wasser und andere atmosphärische Einflüsse diesen schwachen Zusammenhalt noch

1) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1864 Nr. 52; Polyt. Centralbl. 1865 p. 280; Polyt. Notizbl. 1865 p. 121.

2) Vergl. Sauerwein's treffliche Arbeit über den Einfluss des Kalkes im Ziegelthon, Jahresbericht 1862 p. 365.

mehr lockern könnten und damit das Verwittern des Steines bewirken. Diese Methode der Herstellung der Steine verdient den härtesten Tadel, da die nach derselben dargestellten Steine Veranlassung werden, dass neue Häuser nach wenigen Jahren moderne Ruinen werden. Es bedarf kaum der weiteren Worte, um den ausgesprochenen Tadel näher zu begründen, denn es wird dem Sachkenner nicht entgehen, dass die höchst innige Mischung der einzelnen Thonpartikelchen ein sehr wesentliches Moment bei der Ziegeldarstellung ist, und dass diese Mischung nur erreicht werden kann, wenn der Thon mit einer hinreichenden Menge Wasser gesumpft ist, ehe derselbe in den Thonschneider kommt. Wenngleich es keinem Zweifel unterworfen ist, dass eine Abkürzung dieses Verfahrens sehr wünschenswerth wäre, so ist doch die Abkürzung, die in manchen Ziegeleien beliebt wird, eine durchaus verwerfliche, da sie auf Kosten der Güte der Steine erfolgt. Jeder Baumeister mag sich in Acht nehmen vor den Steinen, die schwefelsauren oder kaustischen Kalk enthalten, selbst wenn letzterer pulverförmig gleichmässig durch die Masse des Thons vertheilt ist, und endlich vor den Steinen, zu denen der Thon nur im feuchten Zustande verarbeitet war. Selbst unter Putz haben diese Steine immer nur untergeordneten Werth; für Blendsteine sind sie ganz unbrauchbar. [1])

Seeberger[2]) (in Bamberg) beschäftigte sich mit dem nämlichen Gegenstand. Man macht nicht selten an Gebäuden, welche mit Backsteinen aufgeführt sind, die Wahrnehmung, dass die Ziegel, namentlich diejenigen, welche an den Aussenwänden ohne weitere Verkleidung der Witterung ausgesetzt sind, eine feine Krystallauswitterung zeigen. Die weisse Krystallmasse, welche sich nach und nach ablöst, besteht (nach dem Verf.) hauptsächlich aus Gyps (wol auch nicht selten aus Glaubersalz, mitunter auch aus Soda. d. Red.). Durch das Heraustreten der Krystalle wird anfangs der Backstein allerdings nicht sichtlich beschädigt, und es dauert oft Jahre lang, bis die Backsteinmasse anfängt an der Oberfläche, wo die Gypskrystalle zum Vorschein kommen, pulverförmig abzufallen, „auszufaulen," wie man sich technisch ausdrückt. Dass dies für das Ansehen und die Erhaltung der Gebäude ein bedenklicher und Kosten verursachender Umstand sein muss, ist wol keine Frage. Fortgesetzte Beobachtungen haben gezeigt, dass diese Gypsauswitterung nicht von der Natur des Ziegelthons, sondern von der Art des Brennens abhängt, und zwar tritt sie niemals auf bei

---

1) Feichtinger giebt (Jahresbericht 1858 p. 276) an, dass auch die vitriolkieshaltigen Braunkohlen, die zum Brennen der Backsteine dienen, zum Zerstören derselben beitragen können.

2) Seeberger, Wochenschrift des Bamberger Gewerbevereines 1864 p. 115; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 234; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1019.

Backsteinen, die mit Holz- oder Torfmoor, sondern nur bei solchen, die mit Steinkohlenfeuer gebrannt worden sind. Die Bildung von Gyps in letzterem Falle findet ihre Erklärung einerseits in dem Kalkgehalte des Thons und andererseits in dem Schwefelgehalte der Steinkohlen. Nun wissen wir aber wol, dass fast ohne Ausnahme eine jede Lehmsorte Kalk in grösseren oder geringeren Mengen enthält; nicht minder ist der Schwefelgehalt der Steinkohlen bekannt. Die beim Verbrennen der Steinkohle sich entwickelnde schweflige Säure bildet nun mit dem in dem feuchten Backsteine noch vorhandenen Wasser, so wie mit der darin enthaltenen atmosphärischen Luft Schwefelsäure, welche sich mit dem Kalk zu Gyps verbindet. Die von Seeberger sehr klar aus einander gesetzten Verhältnisse veranlassen einen Correspondenten der illustr. Gewerbezeitung [1]) zur Mittheilung einiger schon früher über diesen Gegenstand angestellter Versuche, welche mit den hier angedeuteten Ansichten in einiger Beziehung stehen dürften. Von einem Thone, wie er in einer nahe bei München gelegenen Ziegelei zur Herstellung von Backsteinen verwendet wird, waren einige Stücke genau getrocknet und davon zweimal 20 Grm. abgewogen worden. Aus jedem der Theile wurde unter entsprechendem Wasserzusatz eine Kugel formirt, und der einen Kugel durch Reiben etwas Schwefel zugesetzt. Das Trocknen und Brennen der beiden Kugeln geschah auf Kohlenfeuer. Die ohne Zusatz von Schwefelblumen gebrannte Kugel zeigte, nachdem sie fein gepulvert worden, bei der Behandlung mit Wasser 2,1 Proc. Verlust; die wässerige Lösung trübte sich nur schwach mit Chlorbarium. Der mit Schwefel vermischte und dann gebrannte Thon dagegen gab an das Wasser 7,25 Proc. ab und die wässerige Lösung ergab einen beträchtlichen Niederschlag mit Chlorbarium. Es ist hier durch den directen Zusatz von Schwefel zum Thone die Bildung von schwefliger Säure in einem Maasstabe ermöglicht worden, wie sie natürlich beim Brennen mit sehr schwefelhaltigen Steinkohlen wol nur ausnahmsweise eintreten könnte. Der Versuch bestätigte indess in augenscheinlicher Weise, dass die Menge der löslichen schwefelsauren Salze im Backsteine durch eine Zufuhr von schwefliger Säure sehr wesentlich befördert werde. In einem zweiten Versuche wurde von derselben Thonsorte ein vorher auf Holzkohlenfeuer scharf ausgetrocknetes Stück mit schwefelhaltigen Braunkohlen gebrannt, ein anderes Stück mit Holzkohlen. Bei der Behandlung mit Wasser ergab sich zwischen beiden kein Unterschied in Beziehung auf die Menge der im Wasser löslichen Bestandtheile. Endlich wurde der Versuch in der Art abgeändert, dass ein Stück des noch feuchten Thones auf Holzkohlenfeuer, ein anderes Stück auf Braunkohlenfeuer

---

1) Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 15.

langsam getrocknet und dann gebrannt wurde. In diesem Falle ergab das mit Braunkohlen gefertigte Stück eine wesentliche Vermehrung der im Wasser löslichen Salze im Vergleich mit dem mit Holzkohlen getrockneten und gebrannten. Das Auswittern des Gypses aus Backsteinen steht somit zu dem grösseren oder geringeren Wassergehalte des Steins beim Anfang des Trocknens und Brennens mit Steinkohlen in bestimmtem Verhältniss; denn je mehr Wasser in dem Stein enthalten ist, desto mehr wird die aus dem Steinkohlenfeuer, welches gewöhnlich in der unmittelbaren Nähe der Steine sich befindet, sich entwickelnde schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt und Gyps erzeugt. Als praktisches Resultat für die Ziegelbrennerei ergiebt sich aus dem hier Angeführten, dass dem Missstande der Gypsbildung in Ziegelsteinen auch bei einer Feuerung mit schwefelhaltiger Steinkohle vorgebeugt werden könne, wenn man nur das sogenannte Schwindfeuer, wobei der grösste Theil des Wassers aus den Steinen entweicht, mit Holz oder Torf unterhält. Sind die Steine einmal unter Holz- oder Torffeuerung der Glühhitze nahe gekommen, so kann nun ohne alle Gefahr für die spätere Haltbarkeit des Steins zum Garbrennen Steinkohlenfeuer angewendet werden. Es bedarf wol kaum der Bemerkung, dass Steinkohlensorten, welche kaum Spuren von Schwefel enthalten und daher nur verschwindend kleine Mengen von schwefliger Säure entwickeln, ein dem Brennen der Steine vorhergehendes Holz- oder Torffeuer überflüssig machen, also unmittelbar zum Schwindfeuer benutzt werden können.

H. Vohl[1]) untersuchte die Gase und Dämpfe, die bei der Feldziegelei sich entwickeln und welche gerechte Klagen der Adjacenten hervorrufen. Die Gase und Dämpfe sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpf- und Elaylgas, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salmiak, Eisenchlorid, Wasser, Dämpfe empyreumatischer Art. Wenn man diese Gase und Dämpfe genauer ins Auge fasst, so ersieht man leicht, dass sie in Folge ihrer chemischen Einwirkung auf einander nicht alle gleichzeitig auftreten können. Sie verdanken ihre Entstehung theils dem Brennmateriale, theils dem zu den Ziegeln verwendeten Thone. Während des Auftretens der Gase und Dämpfe kann man verschiedene Perioden wahrnehmen. Die zuerst genannten sechs Gase rühren zum grössten Theile von dem Brennmateriale her; es lässt sich jedoch der angewandte Thon nicht als Quelle derselben ausschliessen. Die anderen fünf Bestandtheile, welche wahre Dämpfe sind, sind jedoch fast nur dem angewandten Thone zuzuschreiben. Im Allgemeinen eignet sich eine magere Kohle besser zur

1) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 296; Chem. Centralbl. 1865 p. 1061.

Feldziegelei, als eine fette oder Backkohle, da erstere eine langsamere Verbrennung bedingt. Der Thon wird bei Anwendung ersterer Kohlensorte von der erzeugten Wärme allmälig durchdrungen und einer sehr gleichmässigen hohen Temperatur ausgesetzt, wohingegen bei Anwendung letzterer Kohlensorte ein rasches Durchbrennen stattfindet. Die Ziegel werden in letzterem Falle von Aussen einer heftigen Weissgluth ausgesetzt, die aber nachlässt ehe der Stein im Inneren gar geworden ist. Die Folge davon ist ein äusserliches Verglasen des Ziegels, wohingegen er im Inneren keinen festen Halt hat und beim Behauen dem Maurer in unzählige Stücke springt. Wenn dieses fette Brennmaterial in zu reichlicher Menge angewandt wird, oder wenn durch einen heftigen Strichwind, der nicht vorsichtiger Weise durch Matten oder Schirme abgehalten wurde, der Ofen an der dem Winde ausgesetzten Stelle einer raschen Verbrennung unterliegt, erfolgt auch oft ein vollständiges *Verschlacken* des Thones und die erzielten Steine sind theils nicht mehr gerade und scharfkantig, sondern krummgezogen und unförmlich, theils sind sie zu conglomeratischen Massen von 10, 20, ja 50 und 100 Steinen zusammengebacken. (Das Verschlacken der Ziegel kann auch von anderen Ursachen herrühren, z. B. von einem zu grossen Kalk- oder Eisenoxydgehalte.)

Bezüglich des Brennmaterials muss bemerkt werden, dass dasselbe, da es der geringsten Sorte entnommen ist, nicht unerhebliche Mengen von Schwefelkies enthält, welche zu einer enormen Entwickelung von schwefliger Säure Veranlassung geben. In der ersten Zeit, nachdem der Ofen angezündet ist, bestehen die sich entwickelnden Gase und Dämpfe grösstentheils aus den Produkten der Verbrennung des Brennmaterials und denen der trockenen Destillation der Kohle und des Thones, nämlich aus:

Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, ölbildendem Gas, schwefliger Säure, Wasser, empyreumatischen Substanzen, resp. Theer und Ammoniak. Das Sumpfgas, ölbildende Gas, der Schwefelwasserstoff, die empyreumatischen Produkte und das Ammoniak sind Produkte der trockenen Destillation des in dem Ofen schichtenweise gelagerten Brennmaterials. Selbstredend kann nur dann Schwefelwasserstoff und Ammoniak auftreten, wenn die durch das Brennmaterial erzeugte schweflige Säure nicht im Ueberschusse vorhanden ist. In den vielen vom Verf. angestellten Beobachtungen trat nur höchst selten das Schwefelwasserstoffgas auf, und zwar fast nur bei Anwendung von fetter Kohle, welche bekanntlich häufiger schwefelfrei ist als die magere Kohle. Cyanverbindungen konnten in den Gasen und Dämpfen der Ziegelöfen nicht nachgewiesen werden, obgleich das Auftreten dieser Verbindungen nicht unmöglich ist und dann wohl immer vom Brennmaterial herrühren wird. Der bei der Ziegelei anzuwendende Thon

enthält ausser Thonerdesilicaten immer Eisenoxyd und humose Substanzen, welche von den Pflanzenüberresten und theils vom Dünger herrühren. Auch ist letzterer die Ursache des Vorkommens der Chloride und der schwefelsauren Salze der Alkalien, sowie der stickstoffhaltigen thierischen Substanzen. Es fehlen also dem Thone nie die Chloride der Alkalien und alkalischen Erdmetalle, und ausserdem sind schwefelsaure Salze und Ammoniak seine steten Begleiter.

In manchen Gegenden, wie z. B. in der Gegend von Berge-Borbeck und Alten-Essen, welche in dem Kohlenreviere der Ruhr liegen, kommt ein fetter Thon vor, welcher fein zertheilten Schwefelkies enthält und zur Ziegelei verwandt wird. (Auch die Braunkohlen-Formation enthält Thone, die mit fein zertheiltem Schwefelkies geschwängert sind.) Dieser Schwefelkies-Gehalt des Thones giebt ebenfalls zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure Veranlassung. Tritt nun bei der Ziegelei ein solcher schwefelkieshaltiger Thon mit schwefelkieshaltiger Kohle zusammen, so findet eine so massenhafte Entwickelung von schwefliger Säure statt, dass dieselbe nicht ohne nachtheiligen Einfluss auf die nächste Vegetation bleiben kann. Die meisten Thonarten, welche zur Ziegelei angewendet werden, enthalten auch Mergel; ist der Thon zu fett, so sucht man durch Zusatz von Mergel und Sand denselben zu verbessern. Der Mergel giebt Veranlassung zu einer Entwickelung von Kohlensäure und geringen Mengen Ammoniak. Ausser den Verbrennungsprodukten der Kohle, wobei die schweflige Säure den der Vegetation und den Thieren nachtheiligen Bestandtheil ausmacht, ist der Thon selbst die Quelle des grössten Theiles der höchst belästigenden Gase, welche in die Atmosphäre der Feldziegeleien ausgestossen werden, nämlich der Salzsäure, Schwefelsäure und schwefligen Säure. Der Vorgang ist folgender: Bei der Einwirkung der Wärme auf den Thon tritt zunächst eine Art trockener Destillation ein. Es entbindet sich zuerst Wasserdampf und Kohlensäure; ersterer rührt theils von dem chemisch gebundenen, theils von dem mechanisch anhaftenden Wasser her; die Kohlensäure ist das Produkt der Zersetzung des Mergels und der organischen Substanzen. Die Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure entstehen erst im letzten Stadium des Brennprocesses, und zwar auf Kosten der Zersetzung der Chloride und schwefelsauren Salze der Alkalien durch die Kieselsäure der kieselsauren Thonerde, wobei jene beiden Säuren als Dampf entweichen. Während dieses Stadiums tritt auch die Einwirkung des Kohlenstoffs auf die schwefelsauren Salze ein, wodurch sich neben Kohlenoxydgas Schwefelmetalle erzeugen, wovon ein Theil durch die frei gewordene Salzsäure und Schwefelsäure sich in Chloride, resp. schwefelsaure Salze verwandelt, wobei Schwefelwasserstoff frei wird. Kommen nun schweflige Säure (aus dem Brennmaterial u. s. w.) und Schwefelwasserstoff

zusammen, so scheidet sich der Schwefel beider Verbindungen aus, welcher aber bei der hohen Temperatur und an den oberen Theilen des Ofens, bei Zufuhr atmosphärischen Sauerstoffs verbrannt wird und eine neue Quelle von schwefliger Säure bildet. Die Ammoniak-Bildung, welche hauptsächlich von den stickstoffhaltigen organischen Bestandtheilen des Thones und der in ihm enthaltenen Düngsalze herrührt, tritt mit der frei gewordenen Salzsäure zu Salmiak zusammen, welcher sich am kälteren Theile des Ofens als eine Sublimations-Efflorescenz zeigt. Das Eisenchlorid entsteht durch die Einwirkung der Salzsäure auf das rothglühende Eisenoxyd des Thones und bildet mit den Salmiakdämpfen Eisensalmiak, den man in gelbrothen Krystallen oder Krystall-Efflorescenzen am kälteren Theile des Ofens wahrnimmt. Die Salzsäure, Schwefelsäure und schweflige Säure sind die Gase, welche auf die in nächster Nähe sich befindenden Vegetabilien schädlich einwirken.

In ähnlicher Weise wie H. Schwarz[1]) beschreibt J. C. Brough[2]) die Graphittiegelfabrik zu Battersea.

1) Jahresbericht 1864 p. 356.

2) J. C. Brough, Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 92 bis 99.

V. Gruppe.

Technologie der Nahrungsstoffe.

Getreide, Mehl und Stärke.

Privé[1]) suchte die Apparate zum Sortiren und Reinigen der Körnerfrüchte[2]) zu verbessern. Diese Verbesserungen bestehen darin, dass an einer Stelle des äusseren Umfangs der Sortirtrommel ein Holz- oder Metallreif angebracht wird, welcher als Taste dient und den Druck des Sperrrades aufnimmt, das das Schütteln der Sortirtrommel bewirkt. Das Sperrrad theilt seine Bewegung auch der Siebvorrichtung mit, welche die Körner aufnimmt, die man in den Rumpf der Maschine schüttet. Diese Verbindung erlaubt, die Sortirtrommel mit geringem Kraftaufwande zu bewegen. Lefèvre[3]) beschrieb Läufer mit eingesetzten Quetschwalzen für Mahlmühlen; die Walzen haben den Zweck, ein Plattdrücken der Frucht zu bewirken, ehe sie der Wirkung des Mühlsteins unterliegen. Louvel[4]) schlägt behufs der Conservation des Korns vor, dasselbe in Schwarzblechcylindern aufzubewahren, die nach dem Füllen durch eine Luftpumpe von der Luft befreit werden.

Laskowsky[5]) analysirte einige russische Weizensorten. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle niedergelegt:

---

1) Privé, Génie industriel 1865 Mai p. 267; Dingl. Journ. CLXXVII p. 213.
2) Jahresbericht 1856 p. 174.
3) Lefèvre, Génie industriel 1865 Avril p. 219; Dingl. Journ. CLXXVII p. 344.
4) Louvel, Les Mondes 1865 VIII p. 136; Bullet. de la soc. chim. 1865 Sept. p. 238.
5) Laskowsky, Annal. der Chemie und Pharm. CXXXV p. 346; Centralblatt für Landwirthschaft 1865 II p. 276; Chem. Centralbl. 1865 p. 1151.

Nr.				In 100 Theilen des lufttrockenen Korns Wasser.	In 100 Theilen des trockenen Weizens	
					Stickst.	Fett.
	A. Europäisches Russland.					
	Gouvernement	Kreis				
1	Orenburg	Orenburg	hart	12,86	4,25	2,03
2	Woronesch	Waluiki	hart	11,23	4,24	1,36
3	Tambow	Lebedjan	übergehend	10,91	3,98	„
4	Charkow	Kupjansk	hart	11,61	3,98	„
5	Kursk	Ischigrow	übergehend	12,29	3,98	1,18
6	Orenburg	Troizk	übergehend	10,62	3,95	1,53
7	Kaluga	Peremyschl	übergehend	11,44	3,81	„
8	Orenburg	Kosaken	hart	10,88	3,67	1,94
9	Samara	Navousensk	hart	9,97	3,66	1,93
10	Moskau	Swenigorod	mehlig	13,47	3,64	1,23
11	Wjatka	Katjelniki	mehlig	12,77	3,63	„
12	Saratow	Kamyschin	übergehend	10,74	3,56	2,59
13	Kursk	Nawoioskol	hart	11,00	3,56	„
14	Tula	Nawosilek	übergehend	11,78	3,55	1,57
15	Rjasan	Michailowsk	übergehend	10,73	3,51	1,31
16	Wjatka	Katjelniki	übergehend	12,56	3,35	„
17	Taurien	Theodosia	hart	10,72	3,12	2,12
18	Taurien	Theodosia	hart	10,97	2,80	„
19	Wilno	Troksk	mehlig	12,36	1,95	2,23
			Mittel	11,52	3,58	1,75
	B. Kaukasus.					
20	Eriwan		hart	10,10	4,30	„
21	Nachitschewan		mehlig	12,53	3,41	1,76
22	Imiretien		hart	10,49	3,35	1,97
23	Tiflis		hart	11,55	2,62	„
			Mittel	11,16	3,42	1,86
	C. Sibirien.					
24	Tobolsk		übergehend	12,27	2,75	2,00
25	Ebendaselbst		dem Vorigen sehr ähnlich	12,20	2,73	„
			Mittel	12,23	2,74	2,00
	Mittel für alle russischen Weizensorten			11,52	2,74	1,78

Der Stickstoffgehalt ist durchweg auffallend hoch. Die Ursache dieser Erscheinung erblickt der Verf. in dem continentalen Charakter des Klimas von Russland (hoher Temperatur des Sommers und geringer Regenfall), welche Annahme er durch Zusammenstellung von Analysen verschiedener Weizensorten aus anderen Ländern Europas zu bestätigen sucht. Diese Zusammenstellung zeigt allerdings, dass der mittlere

Stickstoffgehalt in Schottland am niedrigsten ist, 2,01, und von da nach Osten hin immer mehr und mehr zunimmt.

C. W. Nägeli[1]) stellte Untersuchungen an über die chemische Verschiedenheit der Stärkekörner, namentlich der Kartoffel- und Getreidestärke, wobei er zu folgenden Resultaten kam: 1) Rücksichtlich des Gehaltes an Imbibitionsflüssigkeit scheinen die Weizenkörner schon im unveränderten Zustande aus einer etwas weicheren Masse zu bestehen, als die Kartoffelstärkekörner, wie das ziemlich sicher aus dem verhältnissmässig geringeren Randschatten der ersteren hervorgeht. — Salzsäure zieht in gleicher Zeit mehr Substanz aus dem Weizenstärkemehl, als aus dem Kartoffelstärkemehl. 2) Aus der eben festgestellten Thatsache, sowie aus den Beobachtungen, dass das Weizenstärkemehl nach gleicher Einwirkung der Salzsäure eine grössere Verwandtschaft zu Jod hat als Kartoffelstärkekörner, folgt ferner, dass die Weizenstärke mehr Granulose und weniger Cellulose enthält, als die Kartoffelstärke. 3) Die grössere Weichheit der Substanz und der grössere Reichthum an Granulose erklären aber nicht alle Differenzen, welche das Weizenstärkemehl gegenüber dem Kartoffelstärkemehl auszeichnen. Namentlich bleiben die beiden Thatsachen unerklärt, einerseits die mehr violette Färbung, welche die unveränderte Weizenstärke mit Jod und Wasser annimmt, und andererseits das leichtere Aufquellen des unveränderten Kartoffelstärkemehls in Säure und Alkalien, und das langsamere Aufquellen desselben in Kupferoxydammoniak. Es giebt für die Lösung dieser Frage nur zwei Möglichkeiten: Entweder haben die Granulose und Cellulose in der Kartoffel- und Weizenstärke die nämlichen Eigenschaften; dann muss die moleculare Anordnung der zwei Verbindungen in den beiden Stärkemehlarten verschieden sein; oder es weichen Granulose und Cellulose selber durch ungleiche chemische Beschaffenheit von einander ab.

Die letztere Annahme bezeichnet der Verf. als unwahrscheinlich. Es ist bis jetzt vorausgesetzt worden, dass die Granulose und Cellulose zwei verschiedene chemische Verbindungen seien. Dies ist nun allerdings nicht bewiesen und es wäre möglich, dass sie, soweit es sich um die Stärkekörner handelt, nur die extremen Glieder einer durch physikalische Einflüsse bedingten ununterbrochenen Formenreihe der nämlichen chemischen Verbindung darstellten. Dann würden die Molecüle möglicherweise jedes aus einer homogenen Substanz bestehen, aber alle unter einander verschieden sein. Der Verf. hält sich an die erste Annahme, obschon er glaubt, dass die Vorgänge auch auf dem zweiten

---

1) C. W. Nägeli, Sitzungsberichte der bayer. Akad. 1863, Heft 3; Chem. Centralbl. 1865 p. 494.

Wege Erklärung finden können, weil sie sich mehr an die gangbare Vorstellung anschliesst.

Im Jahre 1860 hatte Musculus[1]) angegeben, dass 1) die Diastase keine Einwirkung auf das Dextrin zeige, 2) die Diastase bei ihrer Reaktion auf Stärke stets auf 1 Th. Zucker 2 Th. Dextrin erzeuge und dass 3) bei der Fabrikation von Kornbranntwein ein Verlust von $^2/_3$ der Stärke unvermeidlich sei. Diese Mittheilungen stehen mit älteren Angaben in Widerspruch und sind auch nach den von Payen[2]) neuerdings angestellten Versuchen irrthümlich. Das hierzu verwendete Dextrin stellte sich der Verf. auf zweierlei verschiedene Weisen dar, nämlich durch Einwirkung höchst verdünnter Salzsäure auf Stärke, und dadurch, dass er aus dem durch Diastase aus Stärke erhaltenen Produkte durch alkoholische Gährung den Zucker entfernte. Die Lösung des ersteren Produktes gab, während $4^1/_2$ Stunden bei 70^0 mit einer Lösung von Diastase behandelt, 20,005 Th. Zucker, die des zweiten unter gleichen Umständen 26,8 Th. auf 100 Dextrin. Die Einwirkung der Diastase auf Dextrin wird in dem Maasse schwächer, je mehr sich Zucker erzeugt; entfernt man letzteren durch alkoholische Gährung aus der Flüssigkeit, so geht die Umwandlung des Dextrins in Zucker wieder mit neuer Energie vor sich. Hierbei hatte der Verf. selbstverständlich sich vorher überzeugt, ob nicht die alkoholische Gährung für sich etwa im Stande sei, Dextrin in Zucker zu verwandeln. Man ersieht hieraus auch, dass die Branntweinbrenner, weit entfernt, einen Verlust von $^2/_3$ der in Zucker und Alkohol überführbaren Substanz zu erleiden, im Gegentheil beinahe die theoretisch verlangten Verhältnisse zu erreichen im Stande sein müssen. Weitere Versuche, welche der Verf. anstellte, um zu untersuchen, ob durch die Einwirkung der Diastase auf stärkemehlhaltige Substanzen Zucker und Dextrin in dem Verhältnisse von 1 : 2 erzeugt werde, ergaben folgende Resultate: Lässt man unter günstigen Bedingungen Diastase auf Stärke einwirken, so kann man bis zu 52,71 Proc. Zucker erhalten gegen 47,29 Proc. Dextrin. Es ist also sowol obige Angabe, nach welcher sich blos 33 Proc. Zucker bilden sollten, irrthümlich, als auch die von anderer Seite aufgestellte, dass man unter günstigen Umständen bis zu 87,9 Proc. Zucker erhalten könne, entschieden auf einem Irrthume beruhen muss.

---

1) Jahresbericht 1860 p. 335.

2) Payen, Annal. de chim. (4) IV p. 286; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 69; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 627; Polyt. Notizbl. 1865 p. 319; Chem. Centralbl. 1865 p. 845; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1662; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 408. (Die früheren Bemerkungen von Payen gegen Musculus und die Erwiderungen des letzteren siehe Jahresbericht 1862 p. 403 und 404.)

R. Schmidt[1]) beschreibt eine Maschine zur Fabrikation von Stärke aus Kartoffeln, wie sie von W. Jolitz in Frankfurt a/O. construirt wurde. Wir verweisen auf die mit Abbildungen versehene Abhandlung.

Jacobi[2]) führt den Nachweis des Mutterkornes im Mehl auf folgende Weise: Reines Mutterkornpulver mit dem 10fachen Weingeist übergossen, färbt denselben fast nicht, selbst wenn er bis zum Sieden erhitzt. Mutterkorn mit einer Mischung von 10 Th. Weingeist und 1 Th. verdünnter Schwefelsäure übergossen, färbt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit roth. Reines Roggenmehl und Roggenkleie mit Weingeist erschöpft und dann mit schwefelsäurehaltigem Weingeist behandelt, lassen die Flüssigkeit entweder ungefärbt oder färben dieselbe schwach gelblich.

Literatur.

M. Rühlmann, Allgemeine Maschinenlehre, Braunschweig 1865, Bd. II. zweite Hälfte (Seite 249—544).

Anschliessend an das Referat im Jahresbericht pro 1864 p. 362 über Rühlmann's Maschinenlehre ist zu bemerken, dass die vorliegende zweite Hälfte des II. Bandes gleichfalls von dem Mühlwesen handelt, aber speciell die Oelmühlen und die Sägemühlen in den Kreis der Betrachtung zieht. Den Beschluss machen die landwirthschaftlichen Maschinen. Rühlmann's treffliches Buch ist keineswegs allein für Techniker vom Fach geschrieben, nein, es soll auch ein Hand- und Lesebuch sein für Geschäftsmänner und Gebildete jeden Standes und verdient seinen Platz in der Bibliothek unmittelbar neben W. Roscher's System der Volkswirthschaft. Es sei auch den Freunden des Jahresberichtes warm empfohlen!

Brotbereitung.

A. Thiele[3]) giebt eine mit genauen Zeichnungen versehene Beschreibung der Brotbereitungsmaschine der Sanitätsbäckerei in Berlin, auf die wir einfach verweisen, indem sie mit der früher[4]) gegebenen Schilderung der zur Bereitung des *Aërated Bread* construirten Maschine ziemlich genau übereinstimmen. Von der Teigknetemaschine von J. Pintus & Co.[5]) (in Brandenburg),

---

1) R. Schmidt, Dingl. Journ. CLXXVII p. 116.

2) Jacobi, Pharm. Zeitschrift für Russland III Nr. 2 p. 25; Zeitschrift für analyt. Chemie 1864 III p. 508.

3) A. Thiele, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1865 p. 38; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1006.

4) Jahresbericht 1858 p. 294 und 295; 1859 p. 335; 1861 p. 361.

5) Dingl. Journ. CLXXV p. 187; Polyt. Centralbl. 1865 p. 609.

auf dem von Hodgkinson angegebenen Principe beruhend, ist eine ausführliche Schilderung erschienen.

Zucker.

a) *Statistisches und Volkswirthschaftliches.*

Rübenzuckerproduktion Europa's. Das Resultat der europäischen Rübenzuckerproduktion in der zu Ende gegangenen Campagne 1864—1865 lässt sich jetzt mit einiger Sicherheit übersehen. Die Ergebnisse der einzelnen Staaten in runden Zahlen, verglichen mit denen der drei Vorcampagnen, stellen sich nach „Lichts[1]) statistischen Mittheilungen" wie folgt:

	1864—65	1863—64	1862—63	1861—62
	Zollcentner.			
Deutschland (Zollverein)	3,300,000	3,023,600	2,760,849	2,515,269
Frankreich	2,900,000	2,169,340	3,473,545	2,928,298
Oesterreich	1,580,000	1,218,330	1,459,962	1,087,935
Russland	800,000	700,000	606,184	969,684
Belgien	438,000	400,620	439,200	357,082
Polen und Schweden	230,000	217,517	200,000	200,000
Holland	50,000	50,000	37,980	30,000
Summe	9,298,000	7,779,407	8,977,720	8,088,268

Aus der nicht nur in Deutschland und Frankreich, sondern auch in Belgien und Holland (voraussichtlich auch in den übrigen Rübenzucker producirenden Ländern Europa's) sich steigernden Zahl der Rübenzuckerfabriken und aus dem erheblich vergrösserten Anbau von Zuckerrüben kann man nur vermuthen, dass sich die europäische Rübenzuckerproduktion in der Campagne 1865—1866 beträchtlich steigern und leicht über 10 Mill. Zollcentner erheben wird.

Rübenzuckerproduktion Oesterreich's. Die Ergebnisse der Rübenzuckerproduktion Oesterreichs in der Campagne 1864/65 weisen, amtlichen Berichten zufolge, nach dass in dieser Campagne eine Grundfläche von 69,869 Joch (1342 Joch mehr als im Jahr 1863) mit Runkelrüben bebaut war. Die geernteten, zur Verarbeitung gelangten Rüben betrugen 20,7 Millionen Centner (5,8 Millionen mehr als 1863), wovon eine Steuer von 8,490,000 fl. (2,178,000 fl. mehr als 1863) entrichtet wurde. Der gewonnene Rohzucker lässt sich (bei Annahme einer Ausbringung von $7^1/_2$ Proc.) auf 1,550,000 Centner im Werth von $28^1/_2$ Millionen Gulden berechnen. Ausserdem wurden aus der Melasse nahezu 2,8 Millionen Grade Spiritus (ebenso viel als 1863) im Werth von 1,143,000 fl. gewonnen und hierfür 195,000 fl.

1) Jahresbericht 1860 p. 342; 1862 p. 415; 1864 p. 367.

an Steuer entrichtet. Dieser Industriezweig hat demnach im abgelaufenen Jahr eine Ausdehnung wie nie zuvor erreicht. Es wurden bei demselben 43,900 Arbeiter dauernd oder zeitweise beschäftigt, deren Arbeitslohn mehr als 2,6 Millionen Gulden betrug. An der Fabrikation nahmen 144 Fabriken Antheil (acht Fabriken mehr als im Vorjahr), wovon eine (freiherrlich Sina'sche in St. Miklos) über 600,000, eine über 500,000, eine über 400,000, sieben über 300,000, 16 über 200,000, 71 über und 47 unter 100,000 Centner verarbeiteten. Auf Actien gegründete Zuckerfabriken bestanden vier, indem zu den in Kolin und Königsgrätz bestehenden zwei andere, zu Kuttenberg und Podiebrad kamen.

b) *Rübenzuckerfabrikation.*

J. Wiesner[1]) stellte Untersuchungen an über das Auftreten von Pektinkörpern in der Rübe. Indem wir im wesentlichen auf die Arbeit verweisen, führen wir an, dass Wiesner's Beobachtungen über das Auftreten der Pektase und über ihre Lage zum Zellsafte und dem die Pektose beherbergenden Protoplasma sichere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Saftgewinnungsmethode darzubieten scheinen. Fürs Erste zeigt es sich, dass im Allgemeinen das Macerationsverfahren einen reineren Saft liefern muss, als alle jene Methoden der Saftgewinnung, bei welchen es darauf ankommt, einen Rübenbrei herzustellen, also einen Körper, der nach der Erklärung des Fabrikanten desto besser ist, je vollständiger die Demolirung der ihn constituirenden Zellen gelungen ist. Denn durch die Herstellung des Rübenbreies gelangen nicht nur die dem Saft so schädlichen Eiweisskörper in diesen hinein, sondern es treten auch die Säuren des Saftes und die Pektase in unmittelbaren Contact mit der Pektose, und es ist der Bildung von löslichen Pektinstoffen (vornehmlich Pektin- und Metapektinsäure) nicht Einhalt zu thun.

Das gegenwärtig im allgemeineren Gebrauche stehende Macerationsverfahren lässt noch viel zu wünschen übrig. Bei der sogenannten grünen Maceration ist die Temperatur, bei welcher die Auslaugung erfolgt (70° C.) zu hoch, indem bei derselben eine Aufquellung der Intercellularsubstanz ebenso wenig vermieden werden kann als eine partielle Umsetzung derselben in lösliche Pektinstoffe. Die Aufquellung des Zwischenstoffes erschwert aber den Austritt der Zuckerlösung aus den Zellen, und durch die Bildung der löslichen Pektinstoffe erfolgt

1) J. Wiesner, Sitzungsberichte der Wiener Akademie Bd. L Nov. 1864; Chem. Centralbl. 1865 p. 254 (im Auszuge Scheibler und Stammer's Jahresbericht der Zuckerfabrikation IV 1865 p. 62).

eine bedeutende Verunreinigung des Rübensaftes. Die Maceration der getrockneten Rübe leidet unter allen Umständen an mannigfaltigen Uebelständen, ob man reines heisses Wasser, ob man durch Kalkmilch alkalisch, oder durch Schwefelsäure sauer gemachtes Wasser zur Saftgewinnung in Anwendung brachte; einer Aufquellung der Intercellularsubstanz und der Bildung löslicher Pektinstoffe wird auch bei diesen Methoden nicht Einhalt zu thun sein. — Durch die Bildung von löslichen Pektinstoffen aus dem Zwischenzellstoffe muss aber eine Auflockerung im Gewebe eintreten, bei welcher sich auch ganze Zellen aus dem Verbande loslösen können, die dann eine mechanische Verunreinigung des Saftes bedingen. Es ist, glaubt der Verf., gar nicht unmöglich, dass unter Umständen die Menge dieser Zellen eine sehr beträchtliche wird. Erwägt man ferner, dass die Loslösung der Zellen noch vor der Beendigung der Auslaugung erfolgen kann und diese Zellen dann in bereits zuckerreichen Säften suspendirt sind, worin ihre Auslaugung nicht mehr weiter fortgesetzt werden kann; so unterliegt es wol keinem Zweifel, dass bei diesen Methoden der Saftgewinnung nicht unbeträchtliche Zuckermengen verloren gehen können. Das vorzüglichste Verfahren der Saftgewinnung ist die von Robert vor Kurzem erfundene, in jüngster Zeit privilegirte osmotische Maceration, durch welche in der bekannten Zuckerfabrik zu Gr. Seelowitz bereits ausgezeichnete Resultate erzielt worden sind. Die Methode besteht darin, dass dünne, blättchenförmige Rübenschnitte mit reinem Wasser erschöpft werden, welches im Contacte mit den Schnittlingen eine Temperatur von 50° C. annimmt. Verf. hat mehrere Partien der bei der osmotischen Maceration im Rückstande verbleibenden Rübenschnittlinge untersucht. Dieselben bestehen fast durchweg aus unverletzten Zellen, die noch im innigsten Verbande stehen; blos die diese Schnittlinge begrenzende Schicht enthält zerrissene Zellen. In den Zellen der rückständigen Rübenschnittlinge kann man durch die mikrochemischen Reagentien den Zucker nicht mehr nachweisen. Die Eiweisskörper liegen in diesen Zellen noch an jenen Orten, wo sie sich in der rohen Rübe befinden, die Intercellularsubstanz ist noch ganz unaufgequollen, überhaupt unverändert geblieben, ja selbst der durch Kalilauge eine gelbe Farbe annehmende Gerbstoff ist noch in den Zellen vorhanden, erst beim Kochen derselben in Wasser quillt die Intercellularsubstanz auf, und gleichzeitig kann man beobachten, dass die bis dahin unverletzt gebliebene Hautschicht des Plasmas sich zusammenzieht und die Reste der Eiweisskörper in sich einschliesst. — Die Vortheile der osmotischen Maceration bestehen mithin darin, dass die Herausführung der Zuckerlösung bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher die Intercellularsubstanz noch nicht quillt, welcher Umstand eine doppelte Bedeutung gewinnt; der Austritt der Zuckerlösung wird

nicht erschwert und die Bildung löslicher, die Rübensäfte verunreinigender Pektinkörper wird unmöglich gemacht. Allerdings enthalten die durch diese Methode erzielten Säfte, trotz ihrer — in Hinblick auf die nach älteren Methoden erzeugten — wahrhaft grossen Reinheit noch Eiweisskörper und Pektinstoffe. Diese rühren von der verhältnissmässig kleinen Zahl von zerrissenen Zellen her, welche die Umgrenzung der Rübenschnittlinge bilden; die den Rübensaft verunreinigenden Substanzen erscheinen somit in den durch die osmotische Maceration erhaltenen Flüssigkeiten auf ein Minimum herabgedrückt.

Corenwinder[1]) veröffentlicht eine Abhandlung über den Zuckergehalt der Rüben so wie über die Verschiedenheiten in dem Gehalte der Asche an Kali und Natronsalzen. Wie es so häufig in Frankreich der Fall ist, hat auch der Verf. vorliegender Arbeit die deutsche Literatur fast vollständig ignorirt, so dass der deutsche Saccharotechniker aus den Untersuchungen nichts neues erfährt.

C. Stammer[2]) ermittelte die Zusammensetzung des Rübensaftes, der nach verschiedenen Extraktionsmethoden gewonnen worden war, nämlich durch Auspressen des Breies ohne Zulauf, Auspressen unter Wasserzulauf, Pressen mit Zulauf des Maischsatzes zur Rübe, Pressen und Maceration der Presslinge [nach Bobrinsky[3])]. Indem wir auf die Abhandlung verweisen, die nicht wol einen kurzen Auszug gestattet, sei bemerkt, dass die geprüften Methoden sämmtlich unreinere Säfte als das einfache Auspressen ohne Wasserzulauf lieferten. Das von A. Bobrinsky[4]) beschriebene Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus Presslingen wird von L. Walkhoff[5]) als seine Erfindung reclamirt.

Nach Versuchen von L. Walkhoff[6]) ergeben die hydraulischen Pressen folgende Mengen Saft in den verschiedenen Pressperioden:

(Siehe die Tabelle p. 470.)

Ein Druck von 18 Atmosphären auf einen Quadratzoll Packfläche lieferte 82 Proc. Saft, eine Erhöhung auf 36 Atmosphären erhöht diese Ausbeute um höchstens 2—3 Proc.

---

1) Corenwinder, Compt. rend. LX p. 154; Monit. scientif. 1865 p. 148; Bullet. de la société chim. 1865 Juin p. 309.
2) C. Stammer, Dingl. Journ. CLXXV p. 47—60.
3) Jahresbericht 1864 p. 399.
4) Jahresbericht 1864 p. 399.
5) L. Walkhoff, Dingl. Journ. CLXXV p. 61; CLXXVI p. 469.
6) L. Walkhoff, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1864 p. 91; Scheibler und Stammer's Jahresber. für Zuckerfabrikation IV 1865 p. 139.

Zeitdauer in Minuten.	Ergaben an Saft in Procenten der Rübe.	
1 bis 5	71 Proc.	79 Proc.
5 „ 10	6 „	
10 „ 15	2 „	
15 „ 20	1,5 „	2,8 „
20 „ 25	0,8 „	
25 „ 30	0,5 „	
	Sa. 81,8 Proc.	

Einen Vorschlag zur Construktion sogenannter Centrifugalreiben hat J. Kretschmer[1]) gemacht und demselben ziemlich ausführliche Zeichnungen der projektirten Maschine beigegeben. Diese soll das Reiben der Rüben und das Ausschleudern des Breies bis zur Saftgewinnung von etwa 50 Proc. gleichzeitig und kontinuirlich bewirken. Die Reibe hat die Form einer horizontalen, um eine verticale Achse sich drehenden Scheibe; sie ist umgeben von dem Mantel, welcher aus einem Blechsiebe von solcher Beschaffenheit besteht, dass der allmälig seines Saftes beraubte Brei auch allmälig nach unten gleiten und so eine ununterbrochene Arbeit möglich machen soll. Die Idee ist ohne Zweifel zu beachten und verdiente, wie der Verf. dies auch wünscht, praktisch geprüft zu werden. Bis jetzt scheinen jedoch bezügliche Versuche nicht gemacht worden zu sein.

Leplay und Cuisinier[2]) besprechen die Schwierigkeiten der Rübenzuckerfabrikation in gewissen Jahrgängen und die Mittel zu deren Abhülfe. Die Zuckerfabrikation aus Rüben bietet in gewissen Jahrgängen, ja fast jedes Jahr in den letzten Arbeitsmonaten, zwei Schwierigkeiten dar, welche man mit „schwierigem Kochen“ und mit „Gährung“ bezeichnet. So oft diese Uebelstände eintreten, erschweren sie die Arbeit und verringern Qualität und Quantität des erzeugten Zuckers. In der Campagne 1863 bis 64 haben sie sich in bisher noch nicht beobachteter Verbreitung gezeigt. Unter diesen Verhältnissen waren die Verfasser in der Lage, darüber eingehende Untersuchungen in der Fabrik vorzunehmen, alle Phasen der Erscheinungen zu studiren und die Mittel zu ihrer Vermeidung aufzusuchen.

---

1) J. Kretschmer, Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 1864 p. 286; Scheibler und Stammer's Jahresber. für Zuckerfabrikation IV 1865 p. 140.

2) Leplay und Cuisinier, Compt. rend. LX p. 221; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 237; Dingl. Journ. CLXXV p. 456; Polyt. Centralblatt 1865 p. 672.

Alles was bisher über die Zuckerfabrikation geschrieben wurde, wirft nur wenig Licht auf diese Fragen. Die chemischen Untersuchungen der Verf. haben folgende Resultate geliefert: 1) Die sogenannte „Gährung" ist eine freiwillige Zersetzung derjenigen stickstoffhaltigen Substanzen, welche den üblichen Reinigungsmitteln entgangen sind. 2) Wenn man den Rübensaft und Syrup einige Zeit mit kaustischen Alkalien und Kalk kocht, so werden diese stickstoffhaltigen Substanzen zersetzt und es entstehen daraus: Ammoniak, welches entweicht, kohlensaurer Kalk, welcher niederfällt, und eine viel vollkommenere Reinigung als sie die gewöhnlichen Mittel (Saturation, Filtration) ergeben. 3) Diese Alkalien und der Kalk sind so zu sagen von Natur in den geschiedenen Säften, und man erzielt also diese Reinigung, wenn man letztere vor jeder anderen Operation kochen lässt. 4) Oft auch sind Kali und Natron im geschiedenen Rübensaft nicht in hinreichender Menge vorhanden, um die Zersetzung jener Stoffe bewirken zu können; in diesem Falle wird die Reinigung mittelst des Kochens durch Zusatz von Alkalien vermehrt. 5) Der Uebelstand des schwierigen Kochens ist nicht allein, wie angenommen zu werden pflegt, die Folge der Anwesenheit von freiem Kalk oder Zuckerkalk, wol aber eine Folge der Anwesenheit der neutralen Kalksalze, auf welche die wiederbelebte Knochenkohle ohne Wirkung ist und welche selbst die neue Kohle nur wenig aufnimmt. 6) Wenn man diese neutralen Kalksalze durch ein lösliches Salz zerlegt, dessen Säure mit Kalk eine unlösliche Verbindung eingeht, so wird das Kochen stets leicht, schnell und vollkommen geschehen können. 7) Eine solche Zerlegung bewirken gewisse Kali- und Natronsalze, und zwar geben die Verf. den kohlensauren Verbindungen den Vorzug. 8) Sie haben ferner gefunden, dass man, um das leichte Kochen zu bewirken und die Gährung zu vermeiden, jene chemischen Produkte am besten, einzeln oder zugleich, mit feiner Knochenkohle verbindet, welche die gebildeten unlöslichen Kalksalze aufnimmt und ihr Festsetzen auf den Schlangen u. s. w. verhindert, indem sie dieselben vollkommen abscheidet. 9) Hiernach haben die Verf. eine pulverige Knochenkohle dargestellt, welche sie Reinigungskohle (*noir épurant*) nennen, und welche, in den Verdampfapparaten zugesetzt, sowol das Kochen stets leicht und schnell macht, als auch die Gährung verhindert; ausserdem aber bewirkt sie noch eine weit vollkommenere Reinigung der Säfte als alle bisher angewendeten Mittel, so dass man schon beim ersten Produkt eine reichlichere Krystallisation und ein schärferes und härteres Korn wahrnehmen kann, als alle anderen Methoden ergeben. 10) Die Verf. haben ferner gefunden, dass, wenn man diese Kohle in hinreichender Menge und unter gewissen Verhältnissen anwendet, man sogar die Filtration der Säfte und Syrupe über die gekörnte Knochenkohle ganz umgehen

und somit diese letztere Substanz ganz ersparen kann. 11) Die in dieser Weise ohne gekörnte Knochenkohle erzielten, allerdings dunkleren Syrupe können dennoch eben so helle Zucker geben wie die filtrirten, wenn man sie vor dem Verkochen klärt und gut mechanisch filtrirt, so dass die feine Kohle und die niedergeschlagenen Stoffe, welche sich während des Kochens ausscheiden, vollkommen daraus entfernt sind. 12) Die Färbung der Rohzucker erfolgt hauptsächlich durch das Ausfällen einer unlöslichen, während des Kochens entstehenden Substanz, welche den Farbstoff in den Zuckerkrystallen festhält. Wenn die Reinigung während der ersten Verdampfungsperiode hinreichend war, so bildet sich in der letzten Periode kein Niederschlag mehr. 13) Die während des Kochens mit der Reinigungskohle sich entwickelnde Ammoniakmenge ist namentlich zu Anfang sehr beträchtlich und könnte leicht gewonnen werden. Directe Versuche ergaben für eine Fabrik von 1000 Hektoliter Saft bis zu 300 Kilogrm. schwefelsaures Ammoniak täglich.

Alle diese Beobachtungen haben die Verf. auf eine neue Fabrikationsmethode geführt, welche die berührten Uebelstände sowie die Anwendung der gekörnten Knochenkohle ganz umgeht und mittelst folgender Operationen vorzüglichen Zucker zu erzeugen gestattet: *a*) Scheidung, wie gewöhnlich, mit Kalk; *b*) Kochen des geschiedenen Saftes bis zur Verminderung auf sein halbes Volumen, ohne vorherige andere Reinigung; *c*) Behandlung des eingedickten Saftes mit Reinigungskohle; *d*) Verdampfung auf 25° B. in Gegenwart der Reinigungskohle; *e*) Klärung und Filtriren durch Baumwolle; *f*) Kochen auf gewöhnliche Art; *g*) Krystallisirenlassen; *h*) eigenthümliche Einrichtung zum Auffangen des bei Beginn der Arbeit sich entwickelnden Ammoniakgases.

Boivin und Loiseau[1]) haben eine ausführliche Arbeit über die Kalksaccharate[2]) veröffentlicht, aus welcher (nach dem von Pelouze erstatteten Berichte) hervorgeht, dass die genannten Chemiker im Widerspruche mit den früheren Angaben von Péligot[3]) annehmen, es bilde sich aus Zuckerwasser und Kalk in der Kälte das durch Alkohol unverändert fällbare, zweibasische Saccharat $C_{12}H_{11}O_{11}$, 2CaO; in der Siedehitze zerfalle dasselbe in das gelöst bleibende Saccharat $C_{12}H_{11}O_{11}$, CaO und in die niederfallende dreibasische Verbindung $C_{12}H_{11}O_{11}$, 3CaO. Pelouze ist aber der Ansicht, dass, wie

---

1) Compt. rend. LIX p. 930, 959 und 1073; LX p. 164; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 389 u. 390; Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 483; Monit. scientif. 1865 p. 28.

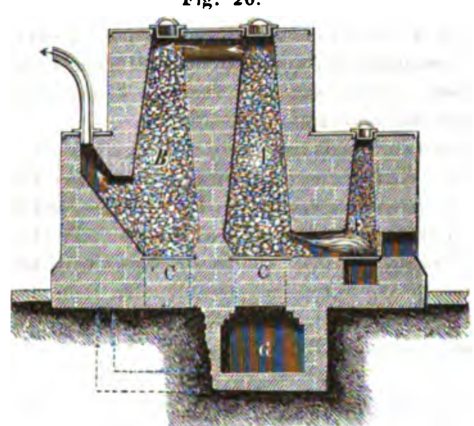
2) Jahresbericht 1858 p. 351.

3) Péligot, Dingl. Journ. CI p. 136; Liebig und Kopp, Jahresbericht 1851 p. 550.

auch Péligot gefunden, das zweibasische Saccharat in der Siedehitze in dreibasische Verbindung und in freien Zucker zerfalle. Das einbasische Saccharat existire nicht. Auch H. Bodenbender[1]) hat über das Verhalten des Kalkes zu Zuckerlösungen Versuche angestellt, deren Resultate weder mit denen von Péligot und Pelouze, noch mit den von Boivin und Loiseau gewonnenen in Einklang zu bringen sind.

L. Walkhoff[2]) berichtet über eine Modifikation des Kindler'schen Kohlensäureofens. Die Gase desselben gehen jetzt bekanntlich unter zwei Wasserkästen, um sich abzukühlen. Diese Abkühlung nun der durch Verbrennung hervorgebrachten Hitze scheint in dem Stadium wenigstens zu zeitig zu sein, da ja die Möglichkeit geboten ist, diese Wärme noch zu besseren Zwecken zu benützen und zwar zum Glühen von Kreide (Kalkstein, Marmor). Zu diesem Zwecke ist derselbe, wie in beifolgender Skizze (Fig. 20) ersichtlich, dahin umgeändert worden, dass zwei hohe Schachte *A* und *B* den Platz der

Fig. 20.



Abkühlungskästen einnehmen. Beide werden mit höchstens faustgrossen Stücken Kreide gefüllt und die Feuerluft aus *F* durchströmt beide Schachte in der Richtung der Pfeile. Ein solcher Schacht fasst etwa 6 Ctr. (bis 8 Ctr.) Kreide, die in zwei Tagen auf diese Weise

1) H. Bodenbender, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1864 p. 851; Scheibler und Stammer, Jahresbericht der Zuckerfabrikation IV 1865 p. 194.

2) L. Walkhoff, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1864 p. 93; Scheibler und Stammer's Jahresbericht der Zuckerfabrikation IV 1865 p. 143.

kostenlos in vollkommen gebrannten Kalk verwandelt ist, der zur Scheidung benützt wird. Man lässt dann den Inhalt des Schachtes durch Oeffnen eines Schiebers *C* in eine dort befindliche gemauerte Grube *G* gleiten, füllt denselben von Neuem und erhält auf diese Weise ein um 2 bis 4 Volumprocente reicheres Gas als früher, bei wenigen Kosten. Diese kleine Umänderung hat sich bereits in vielen Fabriken eingebürgert, da sie einfach in zwei Tagen hergestellt ist.

A. Perret[1]) liess sich einen Apparat zur continuirlichen Kohlensäureerzeugung und einen Klärapparat für Zuckerfabriken für England patentiren. Wir verweisen auf die mit Abbildungen versehene ausführliche Beschreibung.

A. Reynoso[2]) bedient sich zur Scheidung (des mit Kalk versetzten Zuckerrohrsaftes) der sauren phosphorsauren Thonerde. Dazu bemerkt L. Kessler-Desvignes[3]), dass er dieses Salz zu gleichem Zwecke schon früher angewendet habe, dass er aber jetzt der sauren phosphorsauren Magnesia den Vorzug gäbe. H. Deville[4]) empfiehlt die schwefligsaure Thonerde zum Läutern des Rübensaftes.

Nach Ch. A. Goessmann[5]) ist die von Kessler (schon im Jahre 1863) empfohlene Anwendung der Magnesia statt des Kalkes zum Klären des rohen Zuckersaftes wenigstens in tropischen Gegenden unstatthaft und der Fabrikation gefährlich.

A. Reynoso[6]) schlägt vor, den Zuckersaft, anstatt durch Wärme, durch Kälte zu concentriren. Durch eine starke Abkühlung in passenden Gefässen verwandelt er den Saft in einen Brei von feinen Eisnadeln und einen je nach den Verhältnissen dichteren oder dünneren Syrup; zur Trennung beider wendet er dann Centrifugalkraft an und verdampft endlich den Syrup im luftverdünnten Raume. Ein Referent S. (Stammer) der Schles. landwirthschaftl. Zeitung[7]) begleitet diese Vorschläge mit folgenden Bemerkungen:

---

1) A. Perret, Génie industriel 1865 Novbr. p. 233; Dingl. Journ. CLXXIX p. 147.

2) A. Reynoso, Compt. rend. LX p. 399; Monit. scientif. 1865 p. 614; Polyt. Centralbl. 1866 p. 142.

3) L. Kessler-Desvignes, Compt. rend. LX p. 1358; Monit. scientif. 1865 p. 655; Bullet. de la société chim. 1865 Août p. 158.

4) H. Deville, Compt. rend. LX p. 1330; Monit. scientif. 1865 p. 654; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 65; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 448; Dingl. Journ. CLXXVII p. 251; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1372.

5) Ch. A. Goessmann, Chemic. News Nr. 268 26 Jan. 1865.

6) A. Reynoso, Compt. rend. LX p. 1292; Monit. scientif. 1865 p. 688; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 157; im Auszuge Deutsche Industriezeit. 1865 p. 318; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 138.

7) Schles. landwirthschaftl. Zeit. 1865 p. 224.

Unzweifelhaft ist die Idee, auf den Antillen den Zuckerrohrsaft gefrieren zu lassen, originell, aber es steht zu fürchten, dass dies ihr einziger Vorzug sein wird. Bis jetzt hat Reynoso die Fundamentalversuche nicht veröffentlicht, worauf er sein Verfahren basirt, denn die vereinzelte von ihm gemachte Angabe, dass sich „ein Saft von 6° Baumé durch den Frost in reines Wasser und in einen Syrup von 30° gespalten habe", kann man nicht wohl so bezeichnen; wir haben also in dieser Richtung noch das Nöthige zu erwarten und sind einstweilen auf die Angaben verwiesen, welche Stammer über einige Versuche in dieser Richtung schon vor mehreren Jahren gemacht hat.[1]) Derselbe setzte verschiedene Rübensäfte und Fabrikprodukte kürzere oder längere Zeit Temperaturen von —6° bis —13° und —17° C. aus, trennte die in verschiedenem Verhältniss entstandenen Eiskrystalle von der Mutterlauge durch Abtropfenlassen und verglich nun die drei Substanzen in Bezug auf ihren Zuckergehalt. Allerdings wurde, wie zu erwarten stand, stets beobachtet, dass die Krystalle viel zuckerärmer waren, als die verbleibende Flüssigkeit, allein in *keinem Falle* waren diese Unterschiede so erheblich, dass darin hätte eine Veranlassung auch nur zu einer schärferen Trennung der Krystalle behufs genauerer Untersuchung, geschweige denn zu irgend einer praktischen Verfolgung dieser Erscheinung gefunden werden können. Noch weniger wurden je wirklich reine, d. h. völlig zuckerfreie Eiskrystalle erhalten. Darin liegt freilich wenig Thatsächliches, woraus man auf die praktische Anwendung der Vorschläge Reynoso's einen günstigen Schluss ziehen könnte, und es bleibt immerhin auffallend, dass er die Stammer'schen Versuche nicht bündig, widerlegt hat; es wäre ja möglich, dass der Saft des Zuckerrohrs gegen Kälte empfindlicher wäre, als der Rübensaft. Nur eins hat der Erfinder in Bezug der in Rede stehenden Versuche gesagt, nämlich, dass das einfache Abtropfenlassen zu vollkommener Trennung von Saft und Eis nicht ausreiche, dass man vielmehr Centrifugalkraft, Pressen oder dergleichen zur besseren Abscheidung anwenden müsse. Allerdings wird dadurch eine Perspektive für die Arbeiter eröffnet, — denn es müssten doch die Fabrikräume mindestens auf 0° erhalten werden. Ein längeres Arbeiten bei solcher Temperatur ist geradezu unmöglich. Freilich hat R. auch nicht an den natürlichen Frost gedacht, sondern er will die Kälte durch Eismaschinen künstlich erzeugen.

Es sollen also in der Zuckerfabrik in Zukunft keine Säfte mehr verdampft, sondern sie sollen frieren gelassen werden; der in den Kesseln entwickelte Dampf (denn ohne Dampf keine künstliche Kälte) soll die Eismaschine treiben und dann ins Freie gehen; der Saft aber,

1) Jahresbericht 1862 p. 420.

der durch den abziehenden Dampf reichlich verkocht werden könnte, kommt nach möglichster Abkühlung in die Eismaschine zum Gefrieren. Wie lange er da verbleibt, wie gross der Gefrierraum sein muss, wie nachher die Eiskrystalle getrennt werden sollen, das wissen wir noch nicht und wollen uns einstweilen auch noch nicht damit beschäftigen, aber eine Prüfung des künstlichen Gefrierprojektes in Bezug auf den Kostenpunkt dürfte von Interesse sein.

Sehen wir uns nach glaubhaften Berichten über Wirksamkeit und Betriebskosten der Eismaschinen um, so finden wir in der 3. Auflage von Knapp's Lehrbuch der chemischen Technologie [1]) folgende bestimmte Angaben:

α) Die Carré'sche Ammoniakmaschine [2]) liefert für jedes verbrannte Pfund Kohle 10 Pfund Eis, und zwar jede Minute ein Pfund von —10°.

So weit wäre die Sache nicht so schlimm; man müsste nur für eine Fabrik von täglich 2000 Ctr. Rüben eine Anzahl von 140 Eismaschinen haben, selbst unter der sehr günstigen, aber unrichtigen Annahme, dass der Rübensaft ebenso leicht fröre, wie das Wasser. 140 Eismaschinen, das ist eine geringe Sache, wenn es sich um eine „Umwälzung in der Zuckerfabrikation" handelt, welche R. um jeden Preis bewirken will. Wie heisst es denn aber über den Kostenpunkt weiter: Man „*hofft*" den Preis des Eises noch auf 0,5 bis 1 Centime herabbringen zu können. Wir wollen nun einmal annehmen, dass die Zuckerfabrik der Zukunft diese Hoffnungen erfüllen werde und das Pfund Rübensaft-Wassereis $^1/_2$ Pfennig zu stehen komme, so entsteht die Frage: was kostet jetzt das Aequivalent davon, nämlich 1 Pfund Saftdampf? Nach der ungünstigsten Annahme verdampft 1 Pfund Kohlen bei directem Kochen auf dem Feuer doch mindestens 6 Pfund Wasser, eine Tonne also (= 360 Pfund) 2160 Pfund, bei den vervollkommneten Verdampfapparaten sogar weit mehr: wir wollen aber nur den Umstand in Betracht ziehen, dass die besseren Zuckerfabriken grösstentheils Rückdampf anwenden, d. h. solchen, der schon seine Schuldigkeit in der Maschine gethan hat, und gehen dann gewiss nicht zu weit, wenn wir die Kosten der Verdampfung halbiren, oder obige Menge verdoppeln. Unter dieser Voraussetzung würde also eine Tonne Kohlen gleichwerthig mit 4320 Pfund Dampf, was das Pfund Dampf — bei einem Kohlenpreis von 20 Sgr. — auf 0,06 Pfennige bringt. Es müsste also, soll das Eisverfahren nicht theurer sein, als das Kochverfahren, der Preis des Eises etwa auf den zehnten Theil des zu „hoffenden" Preises herabkommen.

---

1) Knapp, Lehrbuch der chem. Technologie Bd. I p. 129 und 136.
2) Jahresbericht 1861 p. 501; 1862 p. 530; 1863 p. 567.

β) Die Siebe'sche Maschine liefert beim grössten Format 20,000 Pfund Eis in 24 Stunden.

Unsere Fabrik von 2000 Ctr. käme also vielleicht mit 10 dieser Maschinen aus, die mindestens 150 Pferdekraft benöthigen. Der Preis des Eises wird von den Einen auf 1 Thlr., von den Anderen auf 12 Sgr. für 200 Pfund angegeben. Dies macht 1,8 oder 0,7 Pfennige das Pfund, oder noch vielmehr, als oben bei der Carré'schen Maschine gehofft wird. Ausserdem aber besagen die Berichte, dass nur bei angestrengtem Gange eine Temperatur von — 6° erreicht werden konnte, während sonst die Kälte nur auf — 4° sank. Unstreitig reicht — 6° für eine Zuckerfabrik kaum aus; dabei konnte aber die Maschine das Gefrieren erst nach $2^1/_2$ Stunden zu Wege bringen und erzeugte in 24 Stunden nur 4000 Pfund Eis; es würden also von dieser Maschine auch nicht wol 10, sondern mindestens 50 erforderlich sein! Man denke sich nun die Ueberwachung dieser ziemlich komplicirten Einrichtungen — und zu welchem Zweck? Um den Saft auf viel theurerem Wege zu koncentriren, ohne dass sich eine Möglichkeit der weiteren Verarbeitung, die doch eine Zeitlang bei 0° geschehen müsste, absehen liesse. Noch schroffer stellt sich die Widersinnigkeit des ganzen Projektes heraus, wenn man folgende Rechnung ausführt. In dem oben genannten, jedenfalls noch viel zu günstigen Falle, wo 150 Pferdekraft zum Gefrieren des Saftes von 2000 Ctr. Rüben benöthigt werden, entsteht in 24 Stunden ein Kohlenverbrauch von etwa 21,600 Pfd., diese erzeugen etwa das Sechsfache, oder rund 130,000 Pfd. Dampf. Diese Menge, wenn sie als Rückdampf aus der Maschine kommt und in den neuen doppelt oder dreifach wirkenden Apparaten zur Saftverdampfung benützt wird, reicht aber vollkommen zur Verdampfung desjenigen aus 2000 Ctr. Rüben zu erhaltenden Dünnsaftes, einschliesslich Süssmasse u. s. w. u. s. w. aus, wie es denn manche Fabriken giebt, die nur Rückdampf zur Koncentration der Säfte brauchen und kaum verhältnissmässig soviel Pferdekraft bei ihren Maschinen anwenden. Es bliebe also bei solchen Maschinen gar nicht einmal Saft zum Gefrierenlassen übrig, wenn der Dampf nur rationell ausgenützt würde!"

Filterpressen. Die ersten Filterpressen für Scheide- und Saturationsschlamm, die gegenwärtig in der Zuckerfabrikation eine hohe Bedeutung erlangt haben, wurden (nach einer Schilderung von Riedel und Kemnitz[1]) in Halle a/S.) von Howard im Jahre

1) R. Riedel und Kemnitz, Zeitschrift des Vereines für die Rübenzuckerindustrie 1864 p. 642; Dingl. Journ. CLXXIV p. 355; auch Scheibler und Stammer's Jahresbericht der Zuckerfabrikation, Jahrgang IV, Breslau 1865 p. 145.

1834 an Stelle der jetzigen Taylor'schen Filter für die Raffinerien construirt. Dieselben ähnelten genau den seither als von Bachofen von Echt herrührend, beschriebenen Pressen, und unterschieden sich davon nur wesentlich dadurch, dass die Tücher statt über Drahthorden, von Howard über gewellte Kupferbleche gespannt wurden. Die Presse stand beträchtlich tiefer wie die Klärpfanne, so dass der Druck der eigenen Flüssigkeitssäule die Filtration beschleunigte. Diese Presse, welche sehr blankes Klärsel und ziemlich feste Spodiumkuchen lieferte, gelangte dennoch zu keiner allgemeinen Verbreitung, weil das Auseinandernehmen und Zusammensetzen höchst zeitraubend und beschwerlich und der Anschaffungspreis (etwa 6000 Thlr.) ein zu hoher war. Diese Uebelstände zu beseitigen, stellten sich Neadham und Kite zur Aufgabe, die Ende der Fünfziger Jahre in England ein Patent auf eine Construktion hölzerner Filterpressen nahmen, an denen im Unterschiede mit der Howard'schen jede einzelne Kammer ihre besondere Dichtung und besonderen Schlammeingang hatte und die die theueren gewellten Kupferbleche oder Drahthorden durch hölzerne kannelirte Platten ersetzten. Das Verdienst, zuerst Vorrichtung zum Aussüssen des Schlammes an den Filterpressen angebracht zu haben, gebührt Jakquier unzweifelhaft, allein seine Aussüssungs-Einrichtung litt an mancherlei Uebelständen. Ganz besonders erwarben sich Sehring in Edderitz, Schulze und Buhlers in Kalbe und Trinks in Helmstädt Verdienste um die Verbesserung dieser Pressen. Die von den ersteren sinnreich construirten Pressen erreichten denn auch dies Ziel vollständig. Dass dieselben dennoch nicht in Aufnahme kamen, hat wohl seinen Grund theils in der zeitraubenden Entleerung und Beschickung, theils in der geringen Leistungsfähigkeit derselben. Trinks in Helmstädt dagegen vermied diese Uebelstände dadurch, dass er das vorhandene Gute und praktisch Bewährte nicht verwarf, sondern verbesserte, indem er die hölzerne Filterpresse mit Ausdampf-Vorrichtung versah. Die von ihm damit angestellten Versuche sollen vorzügliche Resultate gegeben haben. Trotzdem hat Trinks später diese Construktion theilweise verlassen und baut jetzt auch Pressen in Eisen, die er in neuester Zeit wieder wesentlich verbessert hat. Die Verfasser dagegen haben, da sie die Danek'sche Presse ihrer ganzen Einrichtung nach für die praktischste hielten und die Möglichkeit vorlag, dieselbe mit einer Aussüss-Vorrichtung von grösster Vollkommenheit zu versehen, es vorgezogen, diese Presse ihrer Construktion zu Grunde zu legen. Sie bauen diese Pressen zu 12 Kammern von $1^1/_4$ Zoll Stärke und 21 Zoll Länge und Breite, also in mehr als doppelter Grösse, als die der älteren Prager Fachfilter zu 8 Presskuchen von 1 Zoll Stärke und 18 Zoll Länge und Breite. Es dürfte demnach die Leistungsfähigkeit derselben bei vollständiger Aussüssung des Schlammes mit

heissem Wasser auf ca. 500 Ctr. täglich nach Jelinek verarbeiteter Rüben angenommen werden.

Erwähnenswerth endlich ist noch der von Danek ersonnene Schlammdurchgang und die Aussüssvorrichtung, welche den genannten Pressen eigenthümlich ist.

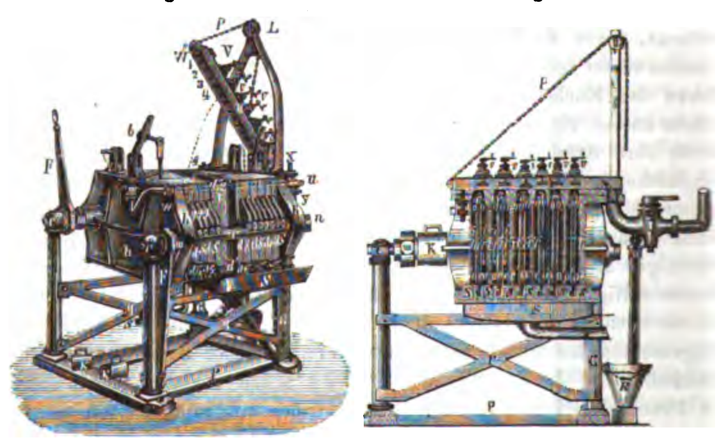
Die Praxis hat gezeigt, dass die in den Filterpressen, nach dem System von Needham-Danek construirt, gewonnenen Schlammkuchen noch viel Saft eingeschlossen enthalten, was eine Folge davon ist, dass der einströmende Dampf oder das Wasser zunächst nur die Kante des Kuchens trifft. Dieser Uebelstand führte sehr bald darauf, Pressen zu construiren, bei welchen der Dampf nicht auf die Kante, sondern auf die volle *Fläche* des Kuchens einwirkt und letzteren behufs der Aussüssung nicht der ganzen Länge nach von Oberkante zu Unterkante, sondern nur der ungleich geringeren Dicke nach von einer Seite zur anderen zu durchdringen hat, und bei denen ferner eine Umgehung des Kuchens seitens des Aussüssmittels (Dampf oder Wasser) dadurch unmöglich gemacht wird, dass der Raum, wo letzteres in den Kuchen eintritt, von dem Raume, in welchem der durchgepresste Saft abfliesst, durch die Fläche des Kuchens absolut getrennt ist, so dass Aussüsswasser oder Dampf keinen anderen Ausweg haben und die Masse des Kuchens durchdringen müssen. Trinks in Helmstedt führte zuerst eine solche Filterpresse aus [1]), deren Wirksamkeit sowol durch ihre Arbeitsergebnisse im Grossen, als auch durch zahlreiche vergleichende Versuche als eine dem angestrebten Zwecke vollständig entsprechende, die der Needham-Danek'schen Presse übertreffende erkannt wurde. Man erhielt z. B. bei Versuchen in einer Braunschweiger Zuckerfabrik aus 12 in der Needham-Danek'schen Presse völlig erschöpften Schlammkuchen mittelst der Trinks'schen Presse noch 34 Litre Saft von ca. 6 Proc. Zuckergehalt, und fand im Allgemeinen den Wassergehalt der Trinks'schen Kuchen zu durchschnittlich 26 Proc., den der Danek'schen dagegen nicht unter 33 Proc. Die Fig. 21, 22 und 23 auf den folgenden Seiten zeigen die Trinks'sche Presse: Fig. 21 perspektivische Ansicht der vollständigen Presse; Fig. 22 senkrechter Durchschnitt der ganzen Presse ohne Tucheinlage und Schlammfüllung; Fig. 23 senkrechter Durchschnitt einzelner Kammern im vergrösserten Maassstabe, mit Tucheinlage und Schlammfüllung. Sie ist ganz von Eisen construirt. Man

---

1) Die folgende Beschreibung und Zeichnung derselben nach dem von dem Chemiker Brandes in Halle verfassten Artikel „Nachtrag zur Zuckerfabrikation" im Handwörterbuch der Chemie Bd. IX (1865) p. 1173; siehe auch Dingl. Journ CLXXVII p. 278; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1447; Scheibler und Stammer, Jahresber. der Zuckerfabrikation IV 1865 p. 150.

erkennt leicht, dass ihre Haupttheile und deren Anordnung im Allgemeinen nicht wesentlich von der vorigen Presse verschieden sind. Die Grundplatte *P* mit den durch die Stäbe *qq* verbundenen Säulen *CC* und Füssen *GG*, dem Holme *h'* und den in diesen eingekeilten runden Tragbalken *TT* bilden das feste Gestell der Presse. Auf *TT* hängen mittelst der Handgriffe *gg* verschiebbar die Pressplatten *sdsd*, welche durch den ebenfalls verschiebbar auf *T* hängenden Holm *h* mittelst Anziehen der Muttern *mm* gegen den festen Holm *h'* gepresst werden können. Jede der Pressplatten *d* und *s* hat gerade wie bei der vorigen Presse eine ca. $^3/_4$ Zoll breite Vertiefung *i''* mit Kanelirungen *rr* und *r'r'*, so dass je zwei aneinandergepresste Platten eine $1^1/_2$ Zoll breite Höhlung *i* (Fig. 23) die „Presskammer" einschliessen; welche durch die Oeffnung *A* mit *R*, dem Schlammzuführungsrohre, in (durch Ventile *vv* abschliessbarer) Verbindung steht. Die kannelirten Wände *rr* und *r'r'* der Presskammern sind bekleidet 1) mit einem sehr feinmaschigen Messingdrahtsiebe *i'*, welches mittelst Einfalzung befestigt


Fig. 21. Fig. 22.

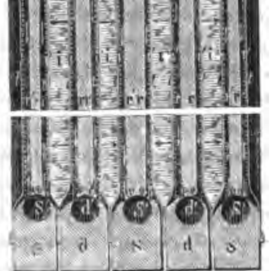


ist und ein für alle Mal sitzen bleibt; 2) darüber mit dem Tuche *t*, welches neben seiner Function als filtrirende Fläche innerhalb der Kammern zugleich letztere nach Aussen abschliesst, indem es sich beim Anziehen der Presse rings um die Kammer zwischen die vortretenden Rahmen der Platten *s*, *d*, *s*, *d* dichtend einklemmt. Behufs der Dichtung zwischen den oberen Kammeröffnungen *A*, *A* (mit Zahlen 1 bis 12 bezeichnet) und den Oeffnungen 1, 2, 3 .. des Rohrs *R* (Fig. 21) wird zwischen beide eine dicke, der Unterfläche von *R* congruente Gummiplatte mit zwölf über die zwölf Oeffnungen *A* passenden Löchern

gelegt und durch den Druck des schweren, überdies durch b aufgeschraubten Rohrs R fest angepresst.

Sind sämmtliche Presstücher eingehängt (jedes Tuch hat zu dem Zwecke ein Loch, das über den Rohrstutzen u' passt), darauf die Kammern zusammengepresst, auch das vierkantige Rohr R herunter gelassen und mittelst der Schraubenbügel b, b auf der Oberfläche der Pressplatten befestigt, so lässt man durch Oeffnen der Ventile v, v und des Hahns Z durch das Rohr Z', das Steigrohr des Schlammmontejus, den Schlamm einströmen und die Filtration beginnen. Der durch A, A in der in Fig. 21 durch Pfeile angedeuteten Richtung eintretende Schlamm wird, den Raum i der Kammer erfüllend, gegen die Tuchfläche t, t gepresst, sein Saftinhalt nach beiden Seiten durch Tuch- und Siebfläche gedrückt, während der feste Schlammkuchen zurückbleibt. Der durchgepresste Saft rinnt in den Cannelirungen r, r und r', r' hinunter, durch die Löcher e, e und o, o in die Canäle s', s' und d', d', um durch die auf beiden Seiten angebrachten Hähne d^4, d^4 und s'', s'' in die Sammelrinne S und von da durch S' abzulaufen. Sobald die Hähne d^4 und s'' nicht mehr laufen, also die Presskammern ganz mit festem Schlamm gefüllt sind, schliesst man die Ventile v, v und den Hahn z' und beginnt mit dem zweiten Stadium der Arbeit, der Aussüssoperation, die sich wesentlich von der bei der Danek'schen Presse beschriebenen unterscheidet und eben das Eigenthümliche und Vortheilhafte des Trinks'schen Verfahrens ausmacht. Der aussüssende Dampf tritt nicht wie sonst durch die oberen Schlammeinströmungsöffnungen A, A in die Kammern, sondern mittelst folgender Einrichtung auf der einen Breitseite jedes Kuchens ein. Sämmtliche Pressrahmen und Holme sind zu dem Zwecke oben in der Richtung vom Hahne u nach dem Rohre W durchbohrt, so dass die Hähne u (ein Dreiweghahn) und W', wenn die Presse geschlossen ist, mittelst eines die Pressplatten durchziehenden Canals u, W mit einander communiciren. Von diesem Canale u, W führen horizontal und rechtwinklig Seitencanäle d'', d'' ab, im oberen Theile der Pressrahmen entlang, aber nicht in jedem, sondern abwechselnd in dem je zweiten Rahmen, nämlich immer nur in den mit d bezeichneten, während die mit s bezeichneten nicht durchbohrt sind.

Fig. 23.



Jeder Dampfcanal d'' steht durch Löcher o', o' nach beiden Seiten

mit dem durch die Cannelirungen r, r gebildeten schmalen freien Raume hinter dem Siebe i' in Verbindung. Die unteren anfangs zum Saftablauf mit benutzten Austrittsöffnungen e, e und d', d' dieses Raumes werden beim Aussüssen durch Schliessen sämmtlicher Hähne d^4, d^4 nach aussen hin abgesperrt, nur die Ausgänge der Canäle s', s', also die an der anderen, hier nicht sichtbaren Seite der Presse befindlichen Hähne bleiben noch für den Saftablauf offen. Sobald man jetzt durch u entweder directen Dampf aus x oder Retourdampf aus y in die Canäle d'', d'' treten lässt, dringt derselbe durch o', o' die Rinnen r, r hinunter, erfüllt den Raum hinter dem Siebe i' und durchdringt, als eine der Oberfläche des Schlammkuchens gleich grosse pressende Fläche, Tuch, Sieb und Kuchen in der Richtung der in Fig. 23 gezeichneten Pfeile, treibt den Saftinhalt des letzteren in die Cannelirungen r', r' der benachbarten Pressplatte, in denen er hinab und durch $o\,o, s'$ und endlich s'' ausfliesst. Eine Umgehung des Kuchens durch den Dampf, die man sich nur an dessen Kanten denken könnte, findet in Wirklichkeit nicht statt, da rings herum das Tuch in doppelter Lage dichtet, überdies der nur 1 Zoll starke Kuchen dem Dampfdurchgange äusserst geringen Widerstand bietet. „Dampfkammern" nennt man in der Praxis die Räume r, r hinter dem Siebe, in welche beim Aussüssen der Dampf tritt; „Saftkammern" dagegen die entgegengesetzten r', r' in welche der Saft getrieben wird; man nennt auch wol schlechtweg die Pressrahme d Dampfkammern, die Pressrahme s Saftkammern. Ein Reissen des Tuches ist hier weniger zu fürchten wie bei der Needham'schen Presse, da das Sieb i' demselben eine feste, immer ebene Unterlage gewährt, während es ohne diese Unterlage in die Rinnen der Presskammern gedrückt und dadurch eine bedeutende Reibung erleiden, auch den Saftabfluss erschweren würde. Um das Rohr R ausdämpfen zu können — was immer vor Beginn der Filtration geschehen muss — passt dessen vorderste Oeffnung W'' auf die des Hahns W'; der Dampf strömt dann aus u durch den Canal u, W und den Hahn W' in das Rohr R und tritt durch den Hahn a (Fig. 22) und den Schlauch l aus — gewöhnlich in einen Eimer E, um den mitgerissenen Schlamm aufzufangen. Ueber die am Bocke B befestigte Rolle läuft die Kette p, an welcher beim Neubeschicken der Presse (Auswechseln der Presstücher) das Rohr R in die Höhe gezogen wird. F Hebel zum Anziehen der Muttern m, m, zwischen welche und dem Holm h die Hülsen k, k (Fig. 21) zur Raumausfüllung gelegt werden. n, n Schraubenköpfe der Balken T, T.

C. Stammer[1]) stellte Untersuchungen an über die Ausspres-

1) C. Stammer, Dingl. Journ. CLXXVII p. 282; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1501.

sung des Scheideschlammes in den Filterpressen. In diesen Pressen hat die Zuckerfabrikation einen in vieler Beziehung wichtigen Apparat gewonnen, durch den manche erhebliche Uebelstände beseitigt worden sind, und der noch manche wesentliche Dienste leisten wird. Noch sind indessen die Bestrebungen, diese Pressen allen Anforderungen entsprechend zu machen, bei Weitem nicht abgeschlossen, und noch viel weniger sind über die Wirksamkeit der Pressen im Einzelnen genaue Kenntnisse verbreitet. Die Verschiedenheit der üblichen Scheidungsverfahren einerseits, die Neuheit der Sache andererseits erklären dies hinreichend. Bei den mannichfachen Umänderungen, welche die Pressen in der nächsten Zeit unzweifelhaft erleiden werden, dürfte auch noch nicht so bald über alle noch schwebenden Fragen Gewissheit zu erwarten sein. Indessen können einzelne auf bestimmte Punkte gerichtete Untersuchungen doch in mancher Beziehung von Nutzen sein, und so mögen denn die nachfolgenden hier Platz finden, welche die Fragen beantworten sollten: 1) hat das Absüssen mit Dampf einen nachtheiligen Einfluss auf die Natur des Saftes, und 2) wie stellt sich der relative Zuckergehalt bei den Kuchen, wie sie aus den verschiedenen Pressen erhalten werden?

1) *Absüssen mit Dampf.* Bekanntlich verfolgen die Filterpressen auch den Zweck, den in den Schlammkuchen nach deren möglichster Auspressung (durch Dampfdruck) zurückbleibenden Saft, eine nicht unerhebliche Menge, zum Theil durch eine Art Verdrängung zu gewinnen. Dazu ist bisher vorzugsweise Dampf angewendet worden, den man so lange auf die Presskuchen in der Presse wirken lässt, bis kein Saft mehr, sondern nur Dampf aus den Hähnchen der Presse ausströmt. Es ist nun hiergegen der Einwurf erhoben worden, dass der Dampf eine schädliche Einwirkung auf die Schlammkuchen haben müsse, indem er daraus, namentlich wenn unsaturirter Schlamm in Arbeit genommen werde, verschiedene Nicht-Zuckerstoffe löse. Bestätigt sich diese Ansicht, so würde ein entscheidender Grund vorgelegen haben, das Absüssen mit Dampf ganz zu verlassen und dem Absüssen mit Wasser mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden, als bisher geschehen.

Zur Untersuchung diente gewöhnlicher, nicht saturirter Scheideschlamm, der in der Dehne'schen, von Riedel und Kemnitz bezogenen Presse ausgepresst wurde. Während des freiwilligen Saftablaufes wurde die eine Probe, während des Absüssens mit Dampf bei derselben Pressung die andere Probe entnommen und darin Zucker, Kalk, Aschenbestandtheile, organischer Nichtzucker bestimmt. Der Zucker wurde durch Polarisation mit einem Instrumente von J. G Greiner jun. (Friedrichs-Gracht No. 49 in Berlin), durch welches bei Anwendung eines Nonius an der Scala eine grosse Genauigkeit, selbst bei schlecht entfärbten Säften, auch bei der Nähe des Nullpunktes zu

erreichen ist, ermittelt; der Absüsssaft war vorher auf ein geringeres Volumen eingedampft und bei beiden die Wirkung des Kalkes durch Essigsäure aufgehoben worden. Das Eindampfen geschah nach der Saturation mit reiner Kohlensäure; die Kalkbestimmung wurde in der Asche auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt und die aufgenommene Kohlensäure bei der Rechnung berücksichtigt.

Gefunden wurden auf 100 Th. Zucker:

	Im Presssaft.	Im Absüsssaft.
Reiner Kalk	3,15	4,04
Sonstige Asche	7,57	7,22
Organischer Nichtzucker	3,84	2,92
Gesammt-Nichtzucker	14,56	14,18

Abgesehen von dem grösseren Kalkgehalt (auf gleiche Zuckermengen berechnet) haben sich also erhebliche Differenzen nicht herausgestellt, und der Absüsssaft ist keinesfalls an fremden Stoffen reicher als der Presssaft. Die gefürchtete nachtheilige Einwirkung des Dampfes findet also, wenn dieser nicht länger auf die Presskuchen drückt, als noch Saft ausläuft, nicht statt, es kann das Absüssen in dieser Weise ohne Nachtheil beibehalten werden.

2) *Relativer Zuckergehalt der Presskuchen bei verschiedenen Pressen.* Verglichen wurde der Zuckergehalt der Kuchen bei einer alten Spindelpresse von Riedel und Kemnitz und einer Trinks'schen Filterpresse. Es wurde eine hinreichende Menge (gewöhnlichen, unsaturirten) Scheideschlammes gemischt und gleichzeitig in allen drei Pressen verarbeitet, so dass also ihre Ergebnisse direct vergleichbar waren. Aus der Mitte jeder Presse wurde ein Stück Presskuchen in gleicher Weise entnommen und dieses auf Zucker, Trockensubstanz und Kalk untersucht. Die beiden Filterpressen waren wie gewöhnlich mit Dampf abgesüsst. Da die Untersuchung solcher Gemische, wie sie die Presskuchen darstellen, noch nicht in allgemein gleichartiger Weise zu geschen pflegt, das Urtheil auch zum Theil durch die gewählte Methode bestimmt wird, so führt der Verf. einige Worte über dieselbe an. Die Bestimmung der Trockensubstanz geschah durch Austrocknen in einem vollkommen von Kohlensäure befreiten Luftstrom bei einer sehr allmälig bis 105° C. gesteigerten Temperatur. Zucker und Kalk wurden in einer anderen Probe ermittelt: 50 Grm. derselben wurden mit etwa der vierfachen Menge Wasser gut gemischt und dann möglichst mit reiner Kohlensäure saturirt, das Gewicht von Schlamm, Wasser und absorbirter Kohlensäure bestimmt; die Lösung hiervon wurde nun abfiltrirt und darin, ohne dass sie durch Auswaschen des Niederschlags verdünnt worden wäre, durch Polarisation (mit den nöthigen Zusätzen) der Zuckergehalt gefunden. Hiernach erst wurde der Niederschlag sorgfältig ausgesüsst und das Gewicht desselben (er ist im Folgenden

als „kohlensaurer Kalk“ bezeichnet) als des unlöslichen Theils jenes früher gewogenen Gemisches von diesem in Abzug gebracht. Es ergiebt die Differenz das wirkliche Gewicht der vorhanden gewesenen Lösung, deren Zuckergehalt die Polarisation dargethan hatte. Eine sehr einfache Rechnung gestattete nun, den Zuckergehalt des angewendeten Schlammes zu erhalten, und werden hiernach genauere Resultate entfallen müssen, als wenn die vorhandene Lösung durch Absüssen des Niederschlags hergestellt und diese sehr verdünnte und vielleicht doch nicht vollständige Flüssigkeit polarisirt worden wäre. Die angewendete Methode scheint dem Verfasser von allen hier in Betracht kommenden die wenigsten Fehlerquellen in sich zu schliessen.

Da es hier nur auf den Zuckergehalt der Pressrückstände ankam, und die sonstige Natur des in allen drei Pressen gleichartigen Saftes nicht zu ermitteln in der Absicht lag, so hat der Verf. die Bestimmung der übrigen Saftbestandtheile unterlassen; auch diejenige der Trockensubstanz und des nach dem Saturiren Unlöslichen (des „kohlensauren Kalkes“) hatte nur den Zweck, die Zuckergehalte durch Beziehung auf bestimmte Mengen davon richtig vergleichen zu können. Es lassen sich für die Berechnung desselben auf gleiche Mengen frischen Schlammes, wie auf Trockensubstanz oder auf „kohlensauren Kalk“ Gründe anführen, wenn es dem Verf. auch scheinen will, als ob die letztere, als auf den auch nach dem Absüssen constantesten Theil bezogene, die beste Einsicht verstatte. Dem absoluten Zuckergehalt ist, in Anbetracht der in verschiedenen Fabriken jetzt so sehr verschiedenen Beschaffenheit des ausgepressten Schlammes, ein geringerer Werth beizulegen, wenn es sich, wie hier, nur um den Vergleich verschiedener Pressen bei ganz gleichem Materiale handelt, als dem durch Beziehung auf constante Grössen vergleichbar gemachten relativen Zuckergehalt. Der Verf. wird daher im Folgenden den absoluten Zuckergehalt gar nicht anführen, sondern nur denjenigen der alten Spindelpresse, auf irgend eine Menge der Vergleichssubstanz bezogen, 100 nennen und die darnach berechneten entsprechenden Gehalte der übrigen Presskuchen daneben stellen. Es steht zu erwarten, dass auch bei anderer Schlammbeschaffenheit das Verhältniss zwischen den so gewonnenen Zahlen ein ähnliches sein wird, während doch für den absoluten Zuckergehalt z. B. der saturirte Schlamm weit geringere Ziffern ergiebt u. s. w.

Folgendes sind die Ergebnisse der Untersuchung, in der angegebenen Weise berechnet:

	Spindel-presse.	Dehne'sche Presse.	Trinks'sche Presse.
Wassergehalt	81 Proc.	80,6 Proc.	81,3 Proc.
Zuckergehalt für gleiche Menge Schlamm	100 „	85 „	75 „
„ für gleiche Menge Trockensubstanz	100 „	83,3 „	76,6 „
„ für gleiche Menge „kohlensauren Kalks"	100 „	77 „	70 „

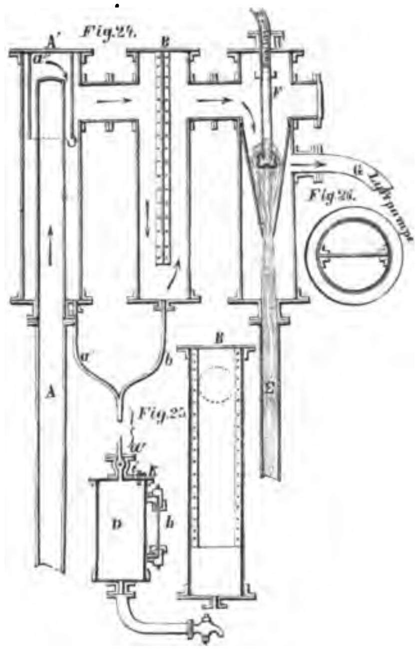
Es lassen sich aus diesen Zahlen einige interessante Schlüsse ziehen. Zunächst ist die Uebereinstimmung des Wassergehaltes auffallend; sie beweist, dass die Auspressung mit Dampf als solche eine sehr unvollkommene ist, und dass der Vorzug, welchen die neueren Pressen geniessen, nur dem (obwol geringen) Absüssen und der erleichterten und vereinfachten Arbeitsweise zuzuschreiben ist, nicht aber einer etwaigen Saft-Mehrausbeute. Hydraulische Pressen würden das Verhältniss des Wassergehaltes für die Filterpressen noch ungünstiger gestellt haben; dass der Wassergehalt überhaupt so hoch gefunden wurde, liegt einerseits in der Natur des (Scheide-) Schlammes, andererseits in der Art der Trockensubstanz-Bestimmung. Aus den Zahlen für den Zuckergehalt erkennt man, dass die Trinks'sche Presse, übereinstimmend mit der Eigenthümlichkeit ihrer Construktion, die beste Absüssung gestattet, obwol der Unterschied gegen die Dehne-sche nicht erheblich ist und auch bei ihr von einer solchen Wirkung, wie man sie verlangt, und wie man sie auch häufig angenommen hat, nicht die Rede sein kann. Es ist in diesen Zahlen endlich die Richtung angedeutet, in welcher die Verbesserung dieser Zahlen anzustreben, und welche allerdings auch schon mehrfach bei den neueren Abänderungen eingeschlagen worden ist.

J. Renner[1]) brachte an dem Vacuumapparat einige zweckmässige Abänderungen an. Die Verkochung der Zuckerlösungen im Vacuum führt in den Zuckerfabriken vielfach zweierlei Verluste von Zucker mit sich: *a*) wenn durch zu heftiges Kochen und bei Unvorsichtigkeit des Kochers ein Uebersteigen der im Vacuum befindlichen Zuckermasse stattfindet und diese in den Condensator gelangt; *b*) wenn bei lebhafter Arbeit der Luftpumpe mit den entweichenden Wasserdampfmassen Theile der Zuckerlösung in diesen dampf- oder staubförmig mit fortgeführt werden und bei fehlerhafter Construktion der sogenannten Uebersteiger in den Condensator gelangen; in beiden Fällen ist der Zucker für die Fakrik verloren. Um diese Verluste zu vermeiden, schien dem Verf. eine abgeänderte Anordnung der be-

1) J. Renner, Dingl. Journ. CLXXV p. 67; Polyt. Centralbl. 1865 p. 399.

kannten sogenannten Uebersteiger und Condensatoren geboten; sie ist durch Fig. 24 bis 26 veranschaulicht. *A* ist das Kupferrohr, welches die im Vacuum erzeugten Dämpfe in den Uebersteiger führt; in ihm *a''* der kupferne Ueberfall, welcher Dämpfe und etwa übersteigende Zückerflüssigkeit verhindert, direct nach *B* zu gehen. Uebergerissene Flüssigkeit wird sich am Grunde von *A'* ansammeln müssen, von wo aus sie durch das Rohr *a'* aus *D* abgezapft werden kann. *B* ist ein zweiter Uebersteiger, ein Zwischengefäss zwischen dem ersten Uebersteiger und dem Condensator, senkrecht vom Deckel an bis auf 16 bis


Fig. 24, 25 und 26.



18 Zoll Entfernung vom Boden durch eine eingenietete Scheidewand in zwei gleiche Theile getheilt. Letztere zwingt erstens etwa mit übergerissene Zuckertheile sich am Grunde von *B* zu sammeln und zweitens die Dämpfe der Luftpumpe in der Richtung des Pfeiles um die Scheidewand herum ab- und aufsteigend (nach *C* hin) zu folgen. Am Grunde von *B* ist ein Rohr *b* angebracht, welches mit *a'* vereinigt zum Abzapfen der geretteten Zuckerflüssigkeiten dient. *C* ist der bekannte Condensator, in ihm *F* die Einspritzung; *E* ist das Wasserabfallrohr, *G* die Leitung zur Luftpumpe. Zu *D*, dem in Mannshöhe beim Va-

cuum befindlichen Abzapfgefässe, aus Kupfer oder starkem Eisenblech zusammengenietet, führt das Rohr *a'* (von *a'* und *b*). *h* ist ein Glasrohr; es zeigt in *A'* und *B* etwa übergegangene Zuckerflüssigkeit sofort an. Wird die Verbindung des Recipienten *D* mit der Luftpumpe durch den Verschluss des Messinghahnes *i* aufgehoben und der Lufthahn *k* geöffnet, so kann die in *D* angesammelte, in *A'* und *B* gerettete Zuckerflüssigkeit während des Kochens abgezapft werden, was bei grösseren Mengen übergerissener Flüssigkeiten nothwendig werden dürfte.

Der condensirte Rübensaftdampf (Brüdenwasser) der Dünnsaftapparate enthält nach einer Analyse von C. Stammer[1]) in 10,000 Th.:

0,14—0,16 Th. organische Substanzen,
0,05—0,02 „ unorganische Substanzen,
0,59—1,87 „ Ammoniak.

Die Polarisation des auf $^1/_{200}$ eingedampften Wassers war 0; die Reaktion deutlich sauer, wahrscheinlich von Fettsäure; hieraus dürfte der Schluss zu ziehen sein, dass der Anwendung dieses vollkommen zuckerfreien Wassers nach dem Abkühlen und allenfalls unter Zusatz von sehr geringen Mengen Kalk oder gewöhnlichem Wasser, irgend welche Bedenken nicht entgegenstehen, und dass diese Anwendung die Melassebildung erheblich vermindern werde.

J. Renner[2]) beschreibt einen Deckklärsel-Kühler (für Zuckerfabriken). Eine grosse Unbequemlichkeit bei der Anwendung von Deckklärsel zum Decken von Zuckerbroten entsteht dadurch, dass letzteres so warm, wie es bei der Filtration über Knochenkohle bei grösseren erhalten wird, nicht in Gebrauch gezogen werden kann. Es muss abgekühlt werden. Auf verschiedene Weise sucht man dies zu bewerkstelligen, immer aber durch den Einfluss der Luft niedrigerer Temperatur auf die das Deckklärsel enthaltenden verschiedenartig geformten Vorrathsgefässe. Das erfordert viel und hat ausserdem leicht gewichtige Uebelstände zur Folge. Ein einfaches Kühlrohr, nach Art desjenigen der Destillationsapparate in einen eisernen Cylinder eingeschoben, welcher selbst ein Zwischenstück des Wasserrohres bildet, das von der Kaltwasserpumpe die für die Fabrik nöthigen Wassermengen aufwärts in ein Reservoir nach dem Boden leitet, beseitigt vollständig die hohe Temperatur des Deckklärsels, welches von oben in die Schlange eintritt, und, dem aufsteigenden Wasser entgegen in der Schlange nach

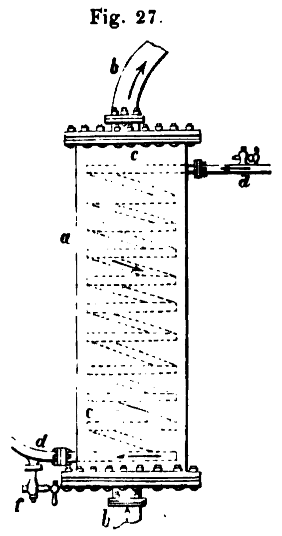
---

1) C. Stammer, Dingl. Journ. CLXXVII p. 166; Chem. Centralbl. 1865 p. 895.

2) J. Renner, Dingl. Journ. CLXXV p. 189; Polyt. Centralbl. 1865 p. 611.

abwärts geleitet, seinem Bestimmungsorte (den Reservoirs) zugeführt wird. Die Abbildung (Fig. 27) versinnlicht die Einrichtung: *b*, *b* sind die kupfernen Rohre, welche das kalte Wasser zum hoch gelegenen Wasserreservoir führen. *a* ist der eiserne Zwischencylinder. *c* ist die stark kupferne, unter hohem Druck probirte Schlange. *d* ist das Rohr, welches das warme Deckklärsel zuführt; *d'* ist das Rohr, welches das abgekühlte Klärsel wegleitet. *e* ein Lufthahn. *f* ist ein Hahn zum Abzapfen von Flüssigkeit (Wasser), wenn nach beendeter Operation und bei aufsteigender Wegleitung die Schlange ganz oder zum Theil von Wasser erfüllt ist. Die Temperatur des abgekühlten Deckklärsels ist natürlich abhängig von derjenigen des dasselbe abkühlenden Wassers und der Menge der Zuckerlösung, welche in einer gegebenen Zeit die Schlange passirt. Dass die Länge der letzteren das Resultat bedeutend beeinflusst, ist nicht ausser Acht zu lassen; desshalb sind ca. 50 bis 90 Fuss Kühlrohr zu einer ausreichenden Abkühlung im Sommer bei grossem Betriebe jedenfalls anzuwenden.

Fig. 27.



Eine neue Kochmethode für Brotzucker[1]) wendet man gegenwärtig in Marseille an, indem man in den Kühlern feinsten weissen Rohzucker mit der fertigen Zuckermasse, die selbstverständlich nur leicht gekocht sein darf, mischt und alsdann das Gemisch ausfüllt. Dieses Verfahren liess sich in England W. E. Newton[2]) patentiren.

Zuckerformen aus Papiermaché. Bekanntlich werden die Zuckerformen in den Zuckerraffinerien entweder aus gebranntem Thon oder aus lackirtem oder emaillirtem Eisenblech hergestellt, einiger Versuche mit anderen Materialien, wie Zink, Glas, Kupferblech, welche hin und wieder versuchsweise angewendet wurden, nicht zu gedenken. Der grosse Nachtheil, welchen die gewöhnlich angewendeten Formen haben, besteht für Thonformen in der leichten Zerbrechlichkeit, für die Formen aus Eisenblech in der geringen Haltbarkeit des Lack- oder Emailüberzuges. Nach einiger Zeit springen diese Decken von der

---

1) Nach dem Journ. des fabricants de sucre durch Polyt. Centralbl. 1866 p. 142.

2) W. E. Newton, London Journ. of arts 1865 p. 34; Dingl. Journ. CLXXV p. 308.

Eisenfläche stellenweis los und gestatten nun sofort eine Oxydation der bloss gelegten Metallfläche, welche dadurch zu Rostflecken auf den Zuckerhüten Anlass geben und dadurch den Werth erheblich herabsetzen. Emaillirte Formen sind in dieser Beziehung noch weniger zu empfehlen, weil eine Reparatur des Emails schwer oder gar nicht ausführbar ist, sondern auf die Entfernung des alten und Herstellung eines neuen Email hinaus läuft. Die lackirten Formen sind zwar leichter zu repariren, aber trotz aller Versuche hat es doch nie gelingen wollen, einen wahrhaft dauerhaften Lack für dieselben hervorzubringen. Diese Mängel an den Zuckerformen der gewöhnlichen Art haben die Herren Dufournet und Comp. zu Clichy [1]) vor etwa 7 Jahren zur Anwendung des Papiermaché für Zuckerformen veranlasst, und durch einen Vortrag, welchen kürzlich von Clemandot vor der Gesellschaft der französischen Civil-Ingenieure darüber gehalten wurde, ist constatirt worden, dass nun beinahe 100,000 Stück dieser Papierformen seit ungefähr 6 Jahren in Gebrauch gewesen sind, ohne irgend eine Reparaturbedürftigkeit. Die ersten Kosten für die Anschaffung sind allerdings grösser als für lackirte Eisenblechformen, indess bedürfen letztere durchschnittlich jährlich für Reparatur, resp. Instandhaltung einen Kostenaufwand von $1\frac{1}{2}$ Frcs. per Stück, so dass 100,000 Eisenblechformen in diesen 6 Jahren 900,000 Frcs. Unkosten für Instandhaltung verursacht haben würden; die Papierformen sind aber noch im besten Zustande, so dass die 900,000 Frcs. noch lange nicht den ganzen Betrag der dadurch erzielten Ersparniss repräsentiren. Es ist dies wiederum ein Beispiel, dass Papiermaché eine ausgedehnte technische Anwendung gefunden hat, und es lässt sich erwarten, dass es nicht die letzte sein wird. Die Leichtigkeit und Wohlfeilheit des Materials, seine geringe Zerbrechlichkeit und seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien machen es geeignet, in vielen Fällen das Glas, das Porcellan und die Guttapercha mit Vortheil zu vertreten.

Anwendung des Baryts in der Zuckerfabrikation [2]). Diese schon so oft seit fast 20 Jahren ventilirte Frage ist von C. Stammer [3]) wieder aufgenommen worden, um den Werth des Dubrunfaut'schen Verfahrens der Zuckergewinnung aus Melasse zu beurtheilen, wobei als Ausgangspunkt für die Versuche die Mittheilungen von Delaune und Tilloy-Delaune [4]) benutzt wurden.

1) Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 24; Polyt. Centralbl. 1865 p. 142.
2) Vergl. Varrentrapp, Amtl. Bericht über die Londoner Industrieausstellung von 1851, Bd. I p. 316.
3) C. Stammer, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 230; Polyt. Centralbl. 1866 p. 121.
4) Jahresbericht 1863 p. 452.

Vor Allem schien es wichtig, zu ermitteln, ob es nach demselben möglich sei, einen wirklich vollkommen barytfreien Zucker zu erhalten. Zugleich aber lag die Ermittelung der unvermeidlichen Zucker- und Barytverluste nahe. Es bedarf wohl kaum des Hinweises darauf, dass für die Barytbestimmung nur die sorgfältigste Aschenuntersuchung maassgebend sein kann, da bei der bekannten Löslichkeit verschiedener Salze in Zuckersyrupen eine Reaktion in diesen selbst immer einige Unsicherheit bedingt. Aus den zu erzielenden Ergebnissen sollte sich ein Schluss auf die praktische Möglichkeit der Gewinnung einer nicht gesundheitsschädlichen Waare einerseits und auf die Bedingungen der Rentabilität andererseits, ergeben, insoweit die letzteren in den *chemischen Vorgängen* allein begründet sind. Die einzelnen Bestimmungen wurden bei Gelegenheit zweier Untersuchungen ausgeführt, von denen die eine weniger in's Detail einging, und die sich einander ergänzen und in ihren Resultaten bestätigen. Der Verf. lässt daher den Bericht über beide hier folgen und bemerkt nur noch, dass zu beiden eine gewöhnliche Rübenmelasse von einer Polarisation von 61—62 Proc. auf 100 Trockensubstanz angewandt wurde und dass die in Arbeit genommenen Mengen (je 2 und 1 Pfund Melasse) wohl hinreichen dürften, um zuverlässige Schlüsse auch für grössere Mengen zu gestatten.

I. Versuch. Zwei Pfund Melasse, ein Pfund krystallisirtes Barythydrat; dieses, in kochendem Wasser gelöst, wurde mit der heissen Melasse vermischt, dem entstehenden Krystallbrei noch etwas heisses Wasser zugesetzt und das Gemisch absitzen gelassen. Es wurden dann sowol die klar abgegossene *Lösung*, wie die durch dreimaliges Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser erhaltenen *Waschwässer* und der *Niederschlag* selbst untersucht.

Aus der Lösung wurde der Baryt mittelst Kohlensäure ausgefällt und abfiltrirt. Die erhaltene dunkle Auflösung wog 10,2 Proc. Balling und polarisirte nach den nöthigen Zusätzen 1,71 Proc., hatte also einen *scheinbaren* Quotienten von 17,1 Proc. Der Zuckerverlust in dieser Lösung war demnach jedenfalls kein beträchtlicher, dagegen wies die Menge des kohlensauren Baryts darauf hin, dass der in Lösung gehende Baryt jedenfalls nicht vernachlässigt werden dürfe (eine genaue Feststellung dieses Punktes geschah beim zweiten Versuch). Die *Waschwässer* zeigten eine hellgelbe Farbe, grossen Barytgehalt und, nach Entfernung des letzteren, einen scheinbaren Quotienten von 71,2 Proc. Auch dieses Produkt, dessen Hinzunehmen zur Lösung hierdurch angezeigt ist, darf weder in Bezug auf seinen Zucker- noch auf seinen Barytgehalt vernachlässigt werden. Der ausgefällte Zuckerbaryt liess sich leicht mit Kohlensäure saturiren; die nach dem Aufkochen erhaltene Masse wurde filtrirt, der kohlensaure Baryt ausgewaschen und die Lösung zur Syrupsconsistenz eingedampft. Vorläufige

Proben mit derselben ergaben einen Zuckerquotienten von 93 Proc., eine neutrale Reaktion, eine Fällung von viel Baryt, ohne Kohlensäureentwickelung bei Zusatz von Schwefelsäure, und die Möglichkeit der vollkommenen Entfernung jede Spur von Baryt durch längeres Digeriren mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure sowol als mit einem solchen von Kalk und Gyps. Letzterer Umstand ergab sich namentlich aus der sorgfältigsten Prüfung der eingeäscherten Masse. Beim weiteren Eindampfen lieferte der Syrup, wie zu erwarten stand, eine reichliche Zuckerkrystallisation. War keine Entfernung des Baryts in der angedeuteten Weise, sondern nur die möglichste Saturation vorausgegangen, so lösten sich diese Krystalle in Wasser zur klaren Lösung, welche ebenso wie die Mutterlauge derselben *sehr viel Baryt* enthielt. Eine einfache Abscheidung des Baryts durch Auskrystallisirenlassen des concentrirten Syrups ist also nicht ausführbar; selbst solche Krystalle, welche bis zur vollkommenen Weisse abgewaschen waren, zeigten noch deutlich Barytgehalt und es folgt hieraus also die unbedingte Nothwendigkeit der Entfernung allen Baryts aus dem Syrup vor der Krystallisation. Hiernach wurde der Zucker wieder aufgelöst und der sämmtliche Syrup mit Kalk versetzt, der zuvor einen Zusatz von Schwefelsäure erhalten hatte. Dadurch wurde ein längeres Stehenlassen in der Wärme und mithin eine befriedigende Trennung des Niederschlages ermöglicht. Es lieferte das Abgiessen der klaren Lösung einen Syrup von 65 Proc. Ball. und einer Polarisation von 93,0 Proc. der Trockensubstanz (ohne vorherige Entfernung des gelösten Gypses).

Die Asche dieses Syrups ergab nach der Auflösung in Salzsäure keine Reaktion auf Baryt; ebenso konnte bei der Untersuchung der mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossenen Asche auch nicht eine Spur Niederschlag durch Schwefelsäure erhalten werden. Die Digestion mit dem gypshaltigen Kalk *hatte sonach sämmtlichen Baryt aus dem Syrup entfernt.*

Es fand sich diess durch den *II. Versuch* bestätigt, welcher ausserdem zur Feststellung verschiedener Gewichtsverhältnisse diente. Ein Pfund Melasse wurde in der oben angegebenen Weise mit einem halben Pfund krystallisirten Barythydrat gefällt. Die Trennung des Niederschlages nach Zusatz von etwas heissem Wasser geschah durch Abgiessen der 30procentigen Mutterlauge, und zweimaligen Zusatz von Wasser und Abgiessen der so gebildeten 15- und 8procentigen Waschwässer. Der (scheinbare) Zuckerquotient des saturirten Gemisches der abgegossenen *Mutterlauge* und des ersten *Waschwassers* war 22,6 Proc., derjenige des saturirten zweiten Waschwassers 49 Proc. Aus der Menge und dem absoluten Zuckergehalt dieser sämmtlichen Flüssigkeiten ergab sich ein Gesammt-Zuckerverlust in Folge des Gelöstbleibens von Zucker von 80 Grammen oder von 16 Proc. des ange-

wandten Melassengewichtes, entsprechend rund 32 Proc. des in Arbeit genommenen Zuckers. Demnach würden unter den in Rede stehenden Verhältnissen keinesfalls mehr als 34 Proc. des Melassengewichtes (unter Annahme von 50 Proc. Zuckergehalt der Melasse) im Barytniederschlag zu erhalten sein; die schliesslich gewonnene Zuckermenge muss demnach noch etwas geringer ausfallen. Die niedrige Polarisation des zweiten Waschwassers weist ausserdem auf die Nothwendigkeit vollkommener Trennung von Niederschlag und Mutterlauge hin.

Der *Barytverlust* in den Lösungen setzt sich zusammen aus dem direct durch Kohlensäure fällbaren Niederschlag und dem später etwa noch durch Schwefelsäure zu erhaltenden Rest. Während erstere Menge sich leicht fabrikmässig wiedergewinnen lässt, entzieht sich letztere der Wiederbenutzung; während diese also einen unvermeidlichen Verlust darstellt, ist jene nur durch die Kosten der „Wiederbelebung“ von nachtheiligem Einfluss. Der Niederschlag von kohlensaurem Baryt, in reinem Zustande gewogen, ergab ein Gesammtgewicht, welches 44,8 Grm. Barythydrat (BaO, 9 HO) entsprach; in der abfiltrirten Lösung wurde noch durch Schwefelsäure eine 12,0 Grm. Hydrat entsprechende Menge Baryt niedergeschlagen. Die aus den Lösungen wieder zu erhaltende Barytmenge beträgt demnach 18, die verloren gehende 4,8 Proc. der zur Ausfällung benutzten. Jedenfalls muss also eine Trennung und Wiederbelebung des in Lösung gehenden Baryts vorgenommen, und für grossen Betrieb mindestens 5—6 Proc. des Barythydrates als unvermeidlicher Verlust in Rechnung gezogen werden, da sich die gefundene Zahl 4,8 Proc. jedenfalls so weit erhöhen wird.

Der Zuckerbaryt lieferte bei der Zersetzung durch reine Kohlensäure eine sehr helle Lösung von einem scheinbaren Quotienten von 96,9 Proc., lässt sich also jedenfalls leicht und mit Aussicht auf die höchste Ausbeute auf Zucker verarbeiten.

Diese Lösung wurde auf 25 Proc. eingedampft, wobei keine Ausscheidung stattfand, und dann behufs der Fällung des Baryts in zweierlei Weise behandelt: α) Digestion während 12 Stunden mit Kalk, dem zuvor etwas Schwefelsäure zugesetzt war. Die vom Unlöslichen abfiltrirte Probe zeigte Kalk und Gyps in Lösung. Bei der Bestimmung des letzteren wurden 0,62 Theile auf 100 Theile Zucker gefunden, so dass die Gegenwart von Gyps keineswegs als ein Hinderniss für die weitere Fabrikation zu betrachten ist. Bei der Untersuchung einer grösseren Menge der Asche auf Baryt, konnte weder von kohlensaurem noch von schwefelsaurem die geringste Spur nachgewiesen werden, obwol namentlich für letztere Reaktion alle üblichen Vorsichtsmaassregeln (Neutralisation der betreffenden Lösung mit Ammoniak, 24stündiges Erwärmen etc.) angewandt wurden. Es enthält also ein

so dargestellter Syrup keine zu grosse Gypsmenge und der daraus zu erhaltende Zucker keine nachweisbare Spur Baryt. β) Ein anderer Theil der Lösung wurde über Gyps filtrirt. Gebrannter Gyps war mit Wasser in Platten gegossen und diese nach völligem Austrocknen in Stücke zerbrochen in eine lange Röhre gebracht und der Syrup mehrmals langsam darüber filtrirt worden. Die Untersuchungen des so behandelten Syrups lieferten im Wesentlichen dieselben Resultate wie bei 1), indem nur etwas mehr Gyps (0,697 auf 100 Zucker) gefunden wurde. Demnach ist dieses Mittel zur Entfernung des Baryts ebenso wirksam wie das erstere, und bedarf es nur der Anwendung eines derselben zur Erreichung des gewünschten Zieles. Um endlich die Barytmenge zu finden, welche in dem saturirten Syrup übrig bleibt und durch eine der bezeichneten Behandlungsweisen entfernt werden muss, also ganz verloren geht, wurde in einer Syrupprobe von bekanntem Zuckergehalt der Baryt durch Schwefelsäure bestimmt. Es ergaben sich nur 1,09 Theile Barythydrat auf 100 Theile Zucker, so dass dieser Verlust wenig mehr als 1 Proc. des angewandten Baryts beträgt und den oben gefundenen nur auf 6 bis 7 Proc. erhöhen wird.

Die vom chemischen Standpunkte durch vorstehende Untersuchung festgestellten Thatsachen dürften sich in folgenden Schlusssätzen zusammenfassen lassen: 1) Es ist möglich, durch richtige Anwendung des Gypses, den Baryt vollständig, selbst aus stark alkalischer Lösung auszufällen, und aus dem Zuckerbaryt also einen völlig barytfreien Zucker darzustellen. 2) Der Melassen-Zuckerbaryt ist schon bei geringem Auswaschen so rein, dass seine Verarbeitung die grösste Menge des Zuckers durch einfache Krystallisation liefert. 3) Die nach dem Fällen des Zuckerbaryts verbleibende Lösung muss, wenn nicht zu grosse Mengen Baryt verloren gehen sollen, zunächst auf kohlensauren Baryt verarbeitet werden. 4) Trotzdem ist der Verlust an Baryt, welchen in Form von schwefelsaurem wieder zu gewinnen nicht lohnend sein wird, ein nicht zu vernachlässigender und ein wahrscheinlich die Rentabilität des Verfahrens bemerklich beeinflussender. 5) Auch der Zuckerverlust ist keineswegs unerheblich und man erhält bei weitem nicht allen in der Melasse vorhandenen krystallisirbaren Zucker. —

Um den Krystallzucker aus der Melasse zu gewinnen, welche davon 52—56 Proc. enthält, verwendet H. Frickenhaus[1]) seit Ende v. J. mit bestem Erfolge, nach dem ihm in Preussen

---

1) H. Frickenhaus, Wochenblatt zu den preussischen Annalen der Landwirthschaft 1865 Nr. 12; Zeitschrift für Rübenzuckerfabrikation 1865 p. 43; Dingl. Journ. CLXXVI p. 166; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1086; Chem. Centralbl. 1865 p. 622; Polyt. Notizbl. 1865 p. 131; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 205.

patentirten Verfahren, in der Friedens-Au bei Ludwigshafen a. Rh. die Fluorwasserstoffsäure. Der Rübensaft enthält unter den vielen ihn verunreinigenden Bestandtheilen nicht nur Pflanzensäuren, sondern auch fixe Alkalien in vorwiegender Menge und zur Ausscheidung dieser letzteren fehlte es bis jetzt noch an einer Säure, die zugleich eine unlösliche Verbindung mit dem zur Abstumpfung der Pflanzensäuren benutzten Kalke eingeht. Da die Unschädlichkeit der Flusssäure dem Zucker gegenüber durch Versuche constatirt war, konnte diese Säure in den rohen Saft gebracht werden. Nach vielen missglückten Versuchen gelang es Frickenhaus einen Apparat darzustellen, der mittelst Wasserdampf die Flusssäure als ein Destillat von der nöthigen unschädlichen Verdünnung liefert.

V. Kletzinsky[1]) schlägt vor, die Rübenmelasse dadurch zu läutern, dass man die Melasse mit Kieselflusssäure kocht, wobei die übelriechenden Fuselöle entweichen[2]) und die Masse dann sich selbst überlässt, wobei sich Kieselfluorkalium ausscheidet und die klar abgezogene Melasse zum Verschneiden von Colonialsyrup und zur Erzeugung von Rum verwendet werden kann.

Dullo[3]) sagt, er habe ein Mittel gefunden, die Krystallisation des Stärkezuckers aus dem Stärkesyrup (welcher zum Verschneiden des indischen Syrups Anwendung fände) zu verhindern.

Das Polariskop von H. Wild[4]) ist durch C. Scheibler[5]) einer eingehenden Prüfung unterworfen worden, wobei sich im Vergleich zu dem Soleil'schen Saccharometer herausgestellt hat, dass — wenngleich das Wild'sche Polariskop noch sehr der Vervollkommnung bedarf — beide Saccharometer unter gleichen Umständen, d. h. auf gleiche Rohrlängen bezogen, etwa dieselbe Genauigkeit besitzen.

---

1) V. Kletzinsky, Mittheil. aus dem Gebiete der Chemie, Wien 1865 p. 47.

2) Dass in der Rübenmelasse Fuselöle (!) enthalten seien, war bis jetzt unbekannt. Man war allgemein der Ansicht, dass die Fuselöle Produkte der Gährung seien. D. Red.

3) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 5; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1024; Polyt. Notizbl. 1865 p. 265.

4) Jahresbericht 1864 p. 420. (Ausführliche mit Abbildungen versehene Beschreibungen der Instrumente siehe Zeitschrift für analyt. Chemie 1864 p. 498 — 500 und Scheibler-Stammer's Jahresbericht der Zuckerfabrikation 1865 IV p. 213.)

5) C. Scheibler, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1864 p. 797; Scheibler-Stammer's Jahresbericht der Zuckerfabrikation 1865 IV p. 216; Zeitschrift für analytische Chemie 1864 p. 500; im Auszuge Dingl. Journ. CLXXV p. 246; Polyt. Centralbl. 1865 p. 685.

c) *Rohrzucker etc. etc.*

An die früheren Untersuchungen von E. Péligot[1]), O. Hervy[2]), Avequin[3]), Stenhouse[4]), Casaseca[5]) und Payen[6]) über das Zuckerrohr schliesst sich eine umfassende Arbeit von E. Icery[7]) auf der Insel Mauritius. Die dort cultivirten Rohrarten sind:

1) das weisse Rohr von Otahaiti,
2) das Bambusrohr oder Rohr von Batavia,
3) das Guinghan-Rohr oder violette gebänderte Rohr,
4) das Bellouguet-Rohr oder violette Java-Rohr,
5) das Penang-Rohr,
6) das Diard-Rohr.

In dem *ersten* Theile seiner Arbeit schildert der Verf. die seit einiger Zeit eingeführten vervollkommneten Pressen, durch die es möglich geworden ist, die Saftausbeute um 25 Proc. zu erhöhen, so dass die Saftmenge 75 Proc. von der in dem Zuckerrohr enthaltenen beträgt (die äussersten Grenzen der erhaltenen Saftmengen betrugen 69 und 84 Proc.). Am leichtesten und am vollständigsten lässt sich der Saft aus Bellouguet gewinnen, dann folgen Diard, Otahaiti, Penang, Guinghan und Bambus. Der Saft mit Hülfe von starken und schwachen Pressen erhalten ist nicht gleich zusammengesetzt. Bellouguet-Rohr wurde unter einer Presse, die ungefähr 60 Proc. Saft liefert, ausgepresst, dann unter einer stärkeren Presse, welche gegen 78 Proc. Saftausbeute gab. Die Untersuchung der beiden Saftarten ergab:

	Dichte.	Zuckermenge in Proc.	Proteïnkörper.	Asche in Proc.
Saft von der 1. Presse	1,084	19,8	0,18	0,20
Saft von der 2. Presse	1,079	18,9	0,27	0,22

Fast gleiche Resultate wurden mit Penang erhalten. Unter dem Mikroskop beobachtete der Verf. in dem Zuckerrohrsaft constant einen organisirten Körper, bestehend aus Kügelchen von 0,003—0,005 Millimeter Durchmesser, von ihm körnige Substanz (*matière granulaire*) genannt, welcher er bezüglich der Gährungserscheinungen, die der Saft

---

1) E. Péligot, Journ. für prakt. Chemie XVIII p. 249; Dingl. Journ. LXXV p. 227.
2) O. Hervy, Dingl. Journ. LXXVIII p. 440; LXXIX p. 444.
3) Avequin, Journ. de chim. méd. 1835 p. 26.
4) Stenhouse, Annal. der Chemie und Pharm. LVII p. 72.
5) Casaseca, Ann. de chim. et de phys. (3) XXV p. 321; Compt. rend. XXIX p. 613; Pharm. Centralbl. 1849 p. 373 und 854.
6) Payen, Compt. rend. XXVIII p. 613; Pharm. Centralbl. 1849 p. 576.
7) E. Icery, Ann. de chim. et de phys. (4) V p. 350—410.

zeigt, eine wichtige Rolle zuschreibt. Im Allgemeinen hat der normale Rohrsaft auf Mauritius folgende Zusammensetzung[1]:

Wasser	81,00
Zucker	78,36
Mineralsalze	0,29
Organ. Substanzen	0,35
	100,00

Ein Theil des Zuckers ist als nicht krystallisirbarer Zucker vorhanden; die in obiger Analyse unter dem Namen Organ. Substanzen zusammengefassten Körper bestehen aus:

Körniger Substanz	0,100
Eiweiss	0,027
Anderen organ. Körpern	0,223
	0,350

Unter den Aschebestandtheilen (deren Analyse nicht mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt zu sein scheint) fanden sich in 100 Theilen 18,83 Kali und Natron, 8,34 Kalk, 11,48 Kieselerde, Thonerde, Magnesia und Säuren 59,36 (?). Der Verf. beschreibt ferner die Veränderungen, die der Saft durch die darin enthaltenen coagulirbaren stickstoffhaltigen Substanzen erleidet und giebt am Schlusse seiner Arbeit die Zuckerausbeute aus den verschiedenen Rohrsäften an. 1 Oxhoft (*barrique*) = 247 Liter Saft wiegt im Allgemeinen 530 bis 544 Pfd.; im ersteren Falle enthält er gegen 75, im zweiten 121 Pfd. Zucker. Im Durchschnitt liefert 1 Oxhoft Saft 95 Pfd. Zucker.

Fryer[2]) hat einen Concréteur oder Austrockenapparat für Zuckerrohrsaft construirt, welcher den Saft in eine feste Masse, den Zucker und die Melasse enthaltend, umwandeln soll. Bedeutende Mengen Saft werden in kurzer Zeit und ohne eine gewisse Temperatur zu überschreiten, zur Trockne verdampft. Nach Fryer übt jede Temperatur über 60° C., welche zum Verdampfen des Rohrsaftes angewendet wird, einen nachtheiligen Einfluss auf denselben aus. Mit der Erhöhung der Temperatur nimmt diese Wirkung zu, und zwar nach dem Genannten im Verhältnisse des Quadrats der Differenz zwischen der Temperatur und 140° F. Ein Syrup, einige Zeit bei 82° C. erhalten, würde demnach eine vier Mal so grosse Verschlechterung erfahren, wie derselbe Syrup, ebenso lange auf 71° C. erhalten u. s. w. Diese Verschlechterung besteht in der Verdunkelung der Farbe, in der Umänderung des Zuckers in unkrystallisirbaren und in der später hinzu tretenden Melassebildung durch diese letztere Umänderung selbst. Die Einwirkung der Berührung des Saftes mit der Luft bedingt die Noth-

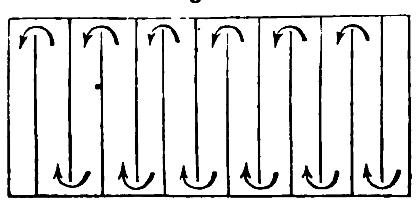
1) Der Verfasser führt die Zusammensetzung von 78 Zuckerrohrsaftproben an.

2) Fryer, Journ. des fabricants de sucre 1865 Nr. 22; Dingl. Journ. CLXXVII p. 286; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1444.

wendigkeit alsbaldiger Erhitzung desselben; doch sollte diese nie über den oben bezeichneten Punkt gehen. Bei der Zuckerfabrikation aus Zuckerrohr wird diese Grenze aber so wenig eingehalten, dass nach speciellen Versuchen 17 Proc. des im ausgepressten Safte vorhandenen Zuckers während der Verdampfung in unkrystallisirbaren verwandelt werden, und also überhaupt (in Folge der Melassebildung) 34 Proc. des Zuckers für die Gewinnung verloren gehen. Diesem Uebelstande soll der Concréteur begegnen. Derselbe ist keinerlei Unfall oder Unordnung ausgesetzt; er ist in keinem Theile von schwieriger oder verwickelter Construktion. Der Brennmaterialbedarf ist ein ökonomischer, die erforderliche Handarbeit gering. Ist er in voller Thätigkeit, so läuft der Saft an der einen Seite hinein und erscheint an der anderen als feste, trockene Masse. Die Dauer dieser Verdampfung überschreitet nicht 15 Minuten, und es findet unterdess nicht die geringste Veränderung des Zuckers statt. Die Farbe des getrockneten Saftes ist blass grünlichgelb; er kann beim Austreten aus dem Apparate in jede beliebige Form gegossen werden und ist nach dem Erstarren fast steinhart. Der Geschmack ist der des Rohrsaftes, ohne Anflug von Brenzlichkeit oder Caramelgeschmack. Man kann den trockenen Saft in Säcken versenden, ohne dass man ein Schmelzen auf dem Transport zu befürchten braucht; es entspringen hieraus sehr erhebliche Vortheile, wie leicht ersichtlich ist. Der Erfinder hat den Rohrsaft mit und ohne Kalk getrocknet, zieht aber letzteres vor. Die Farbe nach dem Auflösen ist heller als die einer Moscowadelösung gleicher Dichte, und das ganze Verfahren ist der Art, dass der Erfinder beabsichtigt, es im grössten Maassstabe auszubeuten. Der Apparat selbst besteht aus drei Haupttheilen: der Pfanne, dem Cylinder und der Trommel. Die Pfanne steht möglichst nahe an der Presse und nimmt den Saft direct von den Walzen auf. Sie besteht aus Gusseisen, ist 25 Fuss lang, 6 Fuss breit und 6 Zoll tief. Von beiden Seiten erstrecken sich, wie die betreffende Abbildung (Fig. 28) andeutet, quer hinüber Scheidewände, welche nicht ganz bis an die entgegengesetzte Seite reichen und dem Saft den durch die Pfeile angedeuteten Weg vorzeigen. Die Pfanne ist nach der einen Seite etwas geneigt, so dass der Saft in einer continuirlichen Schicht von nur $^1/_2$ Zoll Dicke langsam von dem einen Ende zum anderen fliesst. Unter der Pfanne befindet sich die Feuerung und die Flamme erstreckt sich unter dem ganzen Boden hin. Der Saft gebraucht etwa 5 Minuten zum Durchfliessen der geheizten Pfanne und erleidet dabei $^5/_6$ der Verdampfung, so dass er die Pfanne in Form von Syrup verlässt. Dieser gelangt sofort in den Cylinder, welcher aus Kupferblech besteht, 20 Fuss lang und $3^1/_2$ Fuss weit ist, und sich acht Mal in der Minute um seine Axe dreht, wozu eine besondere kleine Dampfmaschine vorhanden ist. An seinen Enden ist der Cylin-

der fast offen, indem nur ein schmaler Ring vorhanden ist, um den Syrup in dem unteren Theile zurückzuhalten, von wo ihn die Bewegung der Maschine fortwährend in einer dünnen Haut wegnimmt. Der Cylinder wird aussen durch die vom Ofen der Pfanne entweichende Flamme

Fig. 28.



oder durch den aus dem Saft entwickelten Dampf oder durch beide zugleich erhitzt; ausserdem wird im Innern ein Strom (durch den von der kleinen Dampfmaschine abziehenden Dampf) erhitzter Luft eingeblasen. Diese Luft kann nie so heiss sein, dass sie den Syrup verbrennt, da die Hitze sofort von den Wasserbläschen aufgenommen wird, welche der eingeblasene Luftstrom in die Höhe treibt. Eine sinnreiche Einrichtung bewirkt das continuirliche Ein- und Ausfliessen des Syrups. Da die ganze innere wie die äussere Fläche des Cylinders erwärmt wird und die Syrupschicht eine Fläche von 192 Quadratfuss darstellt, so ist das rasche Eintrocknen sehr erklärlich. Nach einem Aufenthalt von wenigen Minuten im Cylinder ist der concentrirte Saft als Syrup der Gährung nicht mehr ausgesetzt und man könnte ihn eigentlich in dieser Form in Fässer packen und nach Europa versenden. Allein der Leichtigkeit des Transportes wegen ist es vorzuziehen, die Austrocknung bis zu Ende zu führen. Hierzu dient der dritte Theil des Apparates, die Trommel, d. h. ein grosser eiserner Cylinder von 4 Fuss Höhe und 4 Fuss Durchmesser, welcher von innen durch den Rückdampf der Maschine erhitzt, und an dessen äusserer Fläche der Syrup langsam vertheilt wird. Die Trommel dreht sich in der Minute zwei Mal um ihre Axe und empfängt, wie der Cylinder, einen erwärmten Luftstrom, welcher die Eindampfung bis zur festen Consistenz beendigt. Ein Abstreicher entfernt den festen Zucker von Zeit zu Zeit von der Trommel. So lange die Masse noch warm ist, kann ihr jede gewünschte Form gegeben werden. Nach dem Erkalten ist sie hart und dicht und lässt sich in Säcken versenden.

De Vry[1]) beschreibt die Gewinnung des Palmenzuckers[2]) im Innern von Java. Die dazu benutzte Palme ist *Arenga saccharifera;*

1) De Vry, Bullet. de la société chim. 1865, Septbr. p. 235.
2) Jahresbericht 1857 p. 278.

sowie dieselbe zu blühen beginnt, schneidet man ein Stück aus dem Stengel heraus, welcher die Blüte trägt, der aus dem Einschnitte ausfliessende Saft wird in Bambusrohrstücken aufgefangen, welche, damit der Saft nicht gähre, vorher geräuchert worden waren. Der Saft kommt hierauf in eiserne Kessel, in welchen er abgedampft wird. Auf diese Art erhält man jährlich mehrere tausend Pfund Zucker. Der Saft enthält nur Rohrzucker; in der Wärme jedoch wird durch den Einfluss eines stickstoffhaltigen Körpers ein Theil davon in Schleimzucker übergeführt. Nach der Berechnung des Verf.'s producirt ein Feld von 30 Aren jährlich 28,000 Kilogr. Zucker.

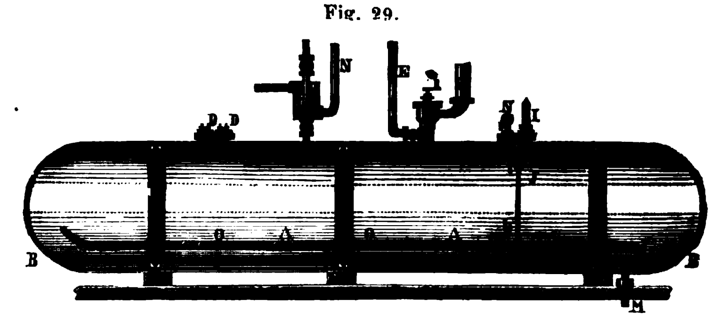
A. Manbré[1]) liess sich ein neues Verfahren der Fabrikation von Stärkezucker patentiren. Man kocht das Gemenge aus verdünnter Schwefelsäure und Stärkmehl bei hohem Drucke und einer Temperatur von 160° C. (6 Atmosphären). Die dazu nöthigen Kessel haben die Form eines Hochdruckkessels, sind aus starkem Eisenblech und inwendig mit Blei gefüttert. Im Kessel liegt ein durchlöchertes Dampfleitungsrohr aus Blei. Ferner ist der Kessel mit einem Dampfabzugsrohre, mit Sicherheitsventilen, Probehähnen, Thermometer u. s. w. versehen. Man verdünnt zu dem Ende 56 Pfund Schwefelsäure von 66° B. mit 5600 Pfund Wasser, erhitzt im Kessel auf 100° C. und verdünnt gleichzeitig in einem Holzgefässe abermals 56 Pfund Schwefelsäure mit 5600 Pfund Wasser, welche man mittelst Dampf auf eine Temperatur von 30° C. bringt. Diese letztere Flüssigkeit wird mit 2240 Pfund Stärkmehl gemischt und unter fortwährendem Umrühren auf 38° C. erhitzt. Man giesst diese Mischung nach und nach in die kochende verdünnte Schwefelsäure im Kessel und lässt während dessen durch ausströmenden Dampf die Temperatur bis 100° C. steigen. Hierauf schliesst man den Kessel bis die Temperatur 160° C. geworden ist und öffnet dann den Abzugshahn für den Dampf, so dass Druck und Temperatur eine Zeit lang constant bleiben. Man kocht so lange, bis herausgenommene Proben kein Stärkmehl mehr in der Flüssigkeit anzeigen, was meistens nach 2 bis 4 Stunden der Fall ist. Darauf zieht man das Ganze in ein hölzernes Gefäss, rührt 168 Pfund gereinigten kohlensauren Kalk, der mit 500 Pfund Wasser angerührt war, hinzu, lässt absetzen, filtrirt durch Spitzbeutel, dampft auf 20° B. ein, klärt mit Blut und Kohle, filtrirt wieder u. s. w., so erhält man vollkommen reinen Stärkezucker, der frei von bitterem und empyreumatischem Geschmacke ist. In der betreffenden Abbildung (Fig. 29) stellt *A* den mit Blei gefütterten starken schmiedeeisernen Zuckerbildungs-

---

1) A. Manbré, Mechanic's Magazine 1864 Nov. p. 475; Dingl. Journ. CLXXV p. 309; Polyt. Centralbl. 1865 p. 544; Polyt. Notizbl. 1865 p. 327; Chem. Centralbl. 1865 p. 720.

kessel dar. *B* ist der schmiedeeiserne Mantel desselben; der 4 Zoll weite Zwischenraum zwischen beiden ist mit Sand oder dgl. angefüllt. *C, C* sind Mannlöcher; *D, D* Sicherheitsventile; *E* ist ein Abzugsrohr für die Destillationsprodukte, *F* für den Dampf. *G* ist das Einfüll-

Fig. 29.



rohr für die Stärkeflüssigkeit, *H* das Manometer, *I* das Thermometer, *J* das Flüssigkeitsstandrohr, *L* das Dampfeinströmungsrohr, *M* der Abzugshahn, *N* ein Rohr zum Einlassen von Wasser, *O* das durchlöcherte Bleirohr.

Zur Unterscheidung des Rohrzuckers von Glycose schlägt J. Nicklès[1]) das Kohlenchlorid vor, das man durch Zersetzung von Schwefelkohlenstoff mittelst Chlor und Wasserdampf erhält. Bringt man Rohrzucker mit wasserhaltigem oder wasserfreiem Kohlenchlorid in eine Röhre und erhält ihn einige Zeit auf nahe 100° C., so bedeckt er sich an einigen Punkten mit braunen Flecken, die allmälig grösser werden und sich endlich vereinigen, so dass die ganze Masse eine mehr oder weniger dunkle Farbe annimmt. Dauert die Reaktion längere Zeit, so nimmt der Zucker ein dem Theere ziemlich ähnliches Aussehen an; nimmt man statt gepulverten Zuckers krystallisirten, so erhält man je nach der Dauer der Reaktion mehr oder weniger dunkeln Zuckerkand. Die Glycose dagegen bewahrt unter diesen Verhältnissen ihre Farbe und wird auch bei längerer Einwirkung nicht braun. Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens scheint der zu sein, dass sich etwas gasförmige Salzsäure bildet, die den Rohrzucker so leicht schwärzt; die schwarze Farbe tritt daher nicht auf, wenn man den gepulverten Zucker mit etwas Magnesia gemengt hat. Die Glycose aber wird durch die geringe Menge von Chlorwasserstoffgas nicht angegriffen. Obgleich das Kohlenchlorid sich bei 98° C. nicht zersetzt,

1) J. Nicklès, Compt. rend. LX p. 1053; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 45.

so ist doch anzunehmen, dass bei der beschriebenen Operation etwas Chlor entsteht, dass dann durch Einwirkung auf die organische Materie in Chlorwasserstoff übergeht. Die Chlorwasserstoffsäure wäre demnach nur ein secundäres Produkt und die von ihr entwickelte braune Substanz schon durch die Einwirkung des Chlores vorbereitet, welches bekanntlich den Zucker angreift und bräunt.

d) *Knochenkohle.*

Der Brison'sche Knochenbrennofen, der auch zum Wiederbeleben der Kohle dient, wird von Chavanne und Co. (*rue Taitbout* 45) in Paris geliefert. Nach einer Beschreibung [1]) besteht derselbe aus einer grösseren oder geringeren Anzahl Retorten, welche an beiden Seiten offen und aus feuerfestem Thon angefertigt sind. Jede Retorte fasst in der Regel zwei Hectoliter. Sie stehen senkrecht neben einander und werden von allen Seiten durch eine gemeinschaftliche Feuerung erhitzt. Nur der mittlere Theil der Retorte befindet sich im Ofen selbst, während der obere und untere der Flamme nicht ausgesetzt und leicht zugänglich sind. Die Retorten werden von oben beschickt und unten durch eine von einem einfachen Hebel bewegte Klappe entleert. Die geglühte Masse wird in irgend einem passenden verschliessbaren Kühlgefäss aufgefangen. Gleich nach der Entleerung schliesst sich die Klappe von selbst durch ein Gegengewicht, so dass man die Retorten unmittelbar wieder oben beschicken kann und der Ofen also ununterbrochen in Arbeit bleibt. Die Vortheile dieses Ofens gegenüber den gewöhnlichen Topföfen zum Knochenbrennen bestehen in Ersparniss an Handarbeit, Zeit und Brennmaterial, sowie in grösserer Vorzüglichkeit des Produktes.

Der Brison'sche Ofen ist ausser zum Knochenbrennen und zur Knochenkohle-Wiederbelebung auch zum Glühen der verschiedensten anderen Stoffe anwendbar; so zur Fabrikation des Ultramarins, zum Gypsbrennen, zur Düngerfabrikation u. s. w. Das Knochenbrennen geht in der leichtesten und ökonomischsten Weise von Statten und es ist wirklich unbegreiflich, dass die alten Topföfen bei ihren vielen mangelhaften Eigenschaften noch so sehr gebräuchlich sind. In der That sind die Retorten leicht vom oberen Theil des Ofens aus zugänglich, und sind sie einmal gefüllt, so kann der Ofen beliebig lange ununterbrochen arbeiten. Alle 3—4 Stunden geschieht die Entleerung von unten und die Beschickung von oben, man kann also das Brennen

1) Journ. des fabricants de sucre 1864 Nr. 33; Scheibler und Stammer's Jahresbericht der Zuckerfabrikation IV 1865 p. 288; Polyt. Centralbl. 1865 p. 675.

7—8 Mal in 24 Stunden wiederholen · ein Ofen mit 10 Retorten brennt somit täglich etwa 150 Hektoliter Knochen. Ein Mann reicht zu dessen Bedienung hin, und es werden nicht über 500 Kilogr. Steinkohlen in 24 Stunden verbraucht. Dadurch, dass die Leitung eine sichere und leichte ist, erhält man stets gleichmässige und bessere Produkte, als bei den gewöhnlichen Oefen. Wenn man will, kann man auch das beim Knochenbrennen entwickelte Ammoniak durch eine einfache Seitenleitung aufsammeln; ebenso ist es leicht, die brennbaren Gase nach der Feuerung zu führen, um sie dort zu benutzen und unschädlich zu machen. Soll der Ofen *zur Wiederbelebung* gebrauchter Kohle benutzt werden, so muss man etwas kürzere Retorten anwenden; die Wiederbelebung dauert 3—4 Stunden für jede Retorte. Nach Versuchen Gaultier de Claubry's hat die in den gewöhnlichen Topföfen wiederbelebte Knochenkohle ein geringeres Entfärbungsvermögen, als die in dem Brison'schen Ofen wiederbelebte. Es scheint dies mit der Aufnahme von Eisenoxyd aus den eisernen Töpfen (? die Redact.) zusammenzuhängen. Es sind bereits eine grössere Anzahl solcher Oefen construirt worden, und liegen über deren vortreffliche Leistung, sowol in Bezug auf Ersparniss an Zeit, Arbeit und Brennstoff, wie auf Vorzüglichkeit des Produktes zahlreiche Zeugnisse vor.

C. Stammer[1]) stellte Untersuchungen an über das Entgypsen der Knochenkohle, welches früher hauptsächlich durch Auskochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschah, während in neuerer Zeit Aetznatron [durch Renner[2])] dazu vorgeschlagen wurde. Der Verfasser suchte nun zu ermitteln, welches der beiden Mittel den Vorzug verdiene. Die Zersetzung mit kohlensaurem Natron sah man früher als einen einfach chemischen, nach einfachen Aequivalenten stattfindenden Process an, und nahm auf jedes vorhandene Aeq. Gyps ein Aeq. Soda. Später jedoch überzeugte man sich, dass die Entgypsung unter diesen Verhältnissen nicht vollständig geschieht, und dass es besser sei, die doppelte Menge Soda anzuwenden, und es war bisher die Annahme verbreitet, dass man mit zwei Aeq. Soda bei weitem nicht allen Gyps entfernen könne, dass man aber diesem Ziele durch Anwendung zweier Aeq. Aetznatrons um so viel näher komme, dass es unter allen Umständen besser sei, *selbst bei viel höheren Preisen* letzteren Stoff zu wählen. Unter diesen Umständen glaubte der Verf. andere Verhältnisse als die beiden erwähnten nicht prüfen zu müssen, und beschränkte daher die Untersuchungen, deren einzelne Bestimmungen R. Schnorf ausführte, auf die Zersetzung von *reinem Gyps*

1) C. Stammer, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 451; Polyt. Centralbl. 1866 p. 189.
2) Jahresbericht 1862 p. 446.

durch je 1 und 2 Aeq. kohlensaures und je 1 und 2 Aeq. caustisches Natron, sowie auf die Zersetzung des Gypses in *Knochenkohle von bekanntem Gypsgehalt* mit je 1 und 2 Aeq. beider Substanzen des in der Kohle gefundenen Gypses.

Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass bei dem kohlensauren Natron in geringerem, bei dem Aetznatron in viel höherem Grade die Menge des während der Zersetzung angewandten Lösungs- und des nachher zugesetzten Aussüsswassers von grossem Einfluss auf das Resultat, d. h. auf den in löslichere Form übergeführten Antheil Gyps sein muss. Da die Bestimmung desselben stets in der abgeführten wässerigen Lösung und zwar nach der darin vorhandenen Schwefelsäure zu geschehen hatte, so unterliegt es kaum einem Zweifel, dass es beim Auswaschen „bis zum Verschwinden jeder Spur Schwefelsäure" im Waschwasser gelingen werde, allen, oder doch fast allen Gyps zu entfernen und dass also bei einem so weit getriebenen Auswaschen ein Unterschied sich in den verschiedenen Untersuchungen allein in der Menge des erforderlichen Waschwassers darstellen könne. Da es aber für die Praxis viel eher darauf ankommt, zu wissen, wie viel Gyps unter sonst gleichen Umständen, also auch bei ziemlich gleichen Mengen Waschwasser durch die verschiedenen Zusätze löslich gemacht wird, so glaubt der Verf., die Versuche in der Richtung anstellen zu müssen, dass in *dieser Weise* ein Vergleich der einzelnen Resultate als statthaft zu betrachten sei, und es sind die nachstehenden Zahlen aus diesem Gesichtspunkte zu beurtheilen. Es liessen sich, sagt der Verf., vielleicht noch andere Verhältnisse aufstellen, die möglicherweise rationeller, oder auch noch in der einen oder anderen Weise angemessener erscheinen dürften. Die gewählten sind aber solche, wie sie aus einer Reihe von Versuchen und Bestimmungen endlich als leicht festzuhalten und zu begrenzen hervorgingen. Diese Bestimmungen aufzuzählen oder die Gründe noch näher hervorzuheben, welche zu der angenommenen Zusammenstellung leiteten, dürfte hier zu weit führen; von den Endbestimmungen dagegen mögen die Einzelheiten Platz finden: man wird daraus entnehmen, dass die unten angeführten Schlüsse ohne Zweifel einige Berechtigung haben.

α) *Zersetzung des reinen Gypses.* Der Gyps war durch Zersetzung reinen Chlorcalciums dargestellt und durch längeres Erhitzen bei 140° C. wasserfrei gemacht. Von dem kohlensauren Natron, sowie von dem Aetznatron, war auf alkalimetrischem Wege das Aequivalent (zu 54 und zu 47) bestimmt worden. 1) Gleiche Aequivalente Gyps und kohlensaures Natron. — 0,54 Grm. kohlensaures Natron wurden mit 0,68 Grm. Gyps und Wasser zu etwa 70 Kubikcentim. Flüssigkeit gemischt, dann gekocht, abfiltrirt und bis 70 Kubikcentim. Lösung ausgewaschen. Diese Lösung ergab 1,030 Grm. schwefelsauren

Baryt, entsprechend 0,601 Grm. oder 88,4 Proc. des Gypses in der Lösung. Das Auswaschen wurde dann so weit fortgesetzt, dass noch 300 Kubikcentim. Waschwasser erhalten wurden; diese ergaben noch 0,011 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,95 Proc. des vorhandenen Gypses. Im Ganzen waren also in den 370 Kubikcentim. Lösung 89,35 Proc. des vorhandenen Gypses entfernt worden. 2) 2 Aequivalente kohlensaures Natron auf 1 Aequivalent Gyps. — 0,68 Grm. Gyps, 1,08 Grm. kohlensaures Natron; im Uebrigen wie bei 1). Die 70 Kubikcentim. enthaltene Lösung ergaben 1,06 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,6187 Grm. Gyps oder 90,9 Proc. des vorhandenen; weitere 300 Kubikcentim. Aussüsswasser lieferten noch 0,012 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,007 Grm. oder 1,03 Proc. des Gypses. Zusammen waren also in Lösung gegangen 91,93 Proc. des Gypses. 3) Gleiche Aequivalente Gyps und Aetznatron. — 0,47 Grm. des oben bezeichneten Aetznatrons wurden mit 0,68 Grm. Gyps, und Wasser wie früher, einige Zeit lang kochen gelassen. 70 Kubikcentim. Lösung ergaben 1,053 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,6146 Grm. Gyps = 90,4 Proc. des angewandten. Weitere 300 Kubikcentim. lieferten noch 0,040 schwefelsauren Baryt, entsprechend 3,2 Proc.; zusammen wurden also gelöst 93,6 Proc. des Gypses. 4) 1 Aeq. Gyps, 2 Aeq. Aetznatron. Im Uebrigen wie oben. Erhalten in 70 Kubikcentim. 1,090 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,636 Grm. Gyps oder 93,6 Proc. des vorhandenen. 300 Kubikcentim. Waschwasser lieferten weiterhin 0,34 Grm. schwefelsauren Baryt oder 2,9 Proc. des Gypses. Zusammen wurden also erhalten 96,5 Proc. des Gypses.

β) Zersetzung des Gypses in der Knochenkohle. Oefters gebrauchte und wiederbelebte Knochenkohle wurde mit Gypslösung imprägnirt, dann wiederholt ausgewaschen und scharf getrocknet. Sie enthielt nun, wie eine Schwefelsäurebestimmung in der salzsauren Lösung ergab, 0,99 Proc. Gyps. Bei jedem der folgenden Versuche wurden nun 50 Grm. dieser Knochenkohle fein gerieben und mit einem oder zwei Aeq. des darin enthaltenen Gypses an kohlensaurem oder Aetznatron und einer in allen Versuchen gleichen Menge Wasser gekocht, die Lösung abfiltrirt und im Ganzen 300 Kubikcentim. Lösung einschliesslich Waschwasser erzielt. Bei diesem Punkte war eine Fällung mittelst Chlorbarium in dem zuletzt ablaufenden Waschwasser kaum noch bemerklich. Es wurden erhalten:

a) Bei einem Aeq. kohlensaurem Natron, 0,3535 Grm. schwefelsaurer Baryt, entsprechend 0,413 Grm. Gyps oder 41,7 Proc. des vorhandenen.

b) Bei zwei Aeq. kohlensaurem Natron, 0,546 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,319 Grm. Gyps = 64,4 Proc. des vorhandenen.

c) Bei einem Aeq. Aetznatron, 0,404 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,236 Grm. Gyps = 47,6 Proc. des vorhandenen.
d) Bei zwei Aeq. Aetznatron. 0,514 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,300 Grm. Gyps = 60,6 Proc. des vorhandenen.

Es wurden demnach in der Lösung erhalten:

	I. bei reinem Gyps:	II. bei gypshaltiger Knochenkohle.
mit 1 Aeq. kohlensaurem Natron	89,35	41,7
mit 2 „ „ „	91,9	64,4
mit 1 Aeq. Aetznatron	93,6	47,6
mit 2 „ „	96,5	60,6

Procent der zu zersetzenden Gypsmenge.

Berücksichtigt man nun, dass das Aetznatron, wenn es als sogenanntes Halbfabrikat angewandt wird, mit viel fremden Salzen verunreinigt ist, und dass es schon schwer hält, diese Salze aus der damit gekochten Knochenkohle wieder zu entfernen, dass also die geeignetste und verhältnissmässig billigste Form des Aetznatrons die der Lösung oder Lauge ist, wie man sie entweder von chemischen Fabriken bezieht, oder wie man sie durch Zersetzung der Soda mit Kalkmilch sich darstellen kann, so dürften wol folgende die aus obigen Versuchen zu ziehenden Schlüsse sein, namentlich wenn man geringere Zahlenunterschiede, als nicht maassgebend, ausser Acht lässt: 1) Die Zersetzung des Gypses geschieht selbst in gepulverter Knochenkohle bei Anwendung von 1 oder 2 Aequivalente kohlensaurem oder Aetznatron nur unvollständig und namentlich viel unvollständiger als bei reinem Gyps. 2) Die sogenannten Halbfabrikate sind jedenfalls zu verwerfen, da der Mangel an Reinheit keinenfalls durch erhöhte Wirkung gegen diejenigen bei dem reineren kohlensauren Natron ausgeglichen wird. 3) Bei gleichen Preisen für das Aequivalent kohlensauren und kaustischen Natrons und gleichen Mengen sie begleitender fremder Salze ist es ziemlich gleichgültig welche von beiden Verbindungen zum Entgypsen angewandt wird. Es dürften dann nur anderweitige Rücksichten, etwa auf die Löslichkeit anderer Verunreinigungen, für das Aetznatron sprechen. 4) Ist das Aetznatron, wie diess wol an den meisten Orten der Fall sein wird, bei nicht verschiedenem Gehalt an fremden Salzen bemerklich theurer als das kohlensaure, so ist das letztere vorzuziehen. 5) In jedem Falle sind mindestens zwei Aeq. Natron auf ein Aeq. Gyps anzuwenden. Für andere, nicht unter diese Rubriken passende Fälle ergiebt sich das einzuschlagende Verfahren leicht aus dem Gesagten.

J. F. Brinjes[1]) giebt gelegentlich einer Beschreibung eines

---

1) J. F. Brinjes, Practic. Mechanic's Journ. 1865 Mai p. 42; Dingl. Journ. CLXXVII p. 140—142; 215—219.

Ofens zum Wiederbeleben der Knochenkohle[1]) einen chronologischen Ueberblick über die früheren Construktionen dieser Oefen, von welchen der erste der bekannte Hosenofen von Crespel-Delisse[2]) war. Eine wesentliche Verbesserung daran traf Bowman (1846), welcher an die Stelle der stehenden Röhren sich drehende Retorten einführte, wo in Folge der schnellen Bewegung der Kohle beim Glühen eine raschere und gleichmässigere Wiederbelebung stattfand. G. Torr verbesserte (1852) diese Einrichtung dahin, dass er die Erhitzung wirksamer machte. J. Bryant führte (1856) Retorten mit abwechselnd wiederkehrender Drehung um ihre Achse ein, anstatt einer ununterbrochenen Drehung wie bei den früheren Retorten. Brinjes und Collins gaben (1858) die Einrichtung zur ersten wirklichen Wiederbelebung der Kohle, indem das Laden der Retorte an dem einen, das Entleeren an dem anderen Ende ununterbrochen mit Hülfe einer archimedischen Schraube innerhalb der Retorte geschah. Die Idee des continuirlichen Betriebes wurde später von Drummond und Paterson weiter verfolgt; letzterer stellte zwei in entgegengesetzter Richtung geneigte, sich drehende Retorten übereinander, so dass die Kohle durch ihre eigene Schwere aus der oberen Retorte in die untere gelangt und endlich in einen geschlossenen Behälter fällt. 1862 liess sich Torr einen anderen continuirlich wirkenden Apparat (statt seiner früher intermittirend wirkenden) patentiren. 1865 construirte Brinjes[3]) seinen Retortenofen mit abwechselnd wiederkehrender statt mit continuirlicher Drehung der Achsen. Es sei hier auf die mit Abbildungen versehene Abhandlung verwiesen. Auch R. A. Brooman[4]) liess sich einen Wiederbelebungsofen für Knochenkohle (für England) patentiren.

Zur Wiederbelebung der Knochenkohle in Zuckerfabriken behandelt Beanes[5]) die trockene heisse Kohle mit trockenem Chlorwasserstoffgas, welches in sehr beträchtlicher Menge absorbirt wird und sich mit dem Kalke, der die Poren der Kohle verstopft, zu Chlorcalcium verbindet, dass dann ausgewaschen wird. Neuerdings empfiehlt H. Medlock[6]) in London dieses Verfahren, da dadurch

1) Wagner, Handbuch der Technologie 1860 III p. 290.

2) Jahresbericht 1859 p. 369; 1861 p. 430; 1862 p. 449; 1864 p. 429.

3) J. F. Brinjes, Dingl. Journ. CLXXVII p. 140.

4) R. A. Brooman, London Journ. of arts 1865 p. 22; Dingl. Journ. CLXXV p. 391.

5) Beanes, Compt. rend. LVIII p. 691; Chemic. News 1865 p. 76; Dingl. Journ. CLXXVI p. 158; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1086; Polyt. Notizbl. 1865 p. 31.

6) H. Medlock, Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 183; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 188; Chem. Centralbl. 1865 p. 784.

sämmtlicher Kalk und kohlensaurer Kalk entfernt werde, ohne dass der phosphorsaure Kalk angegriffen wird, das Entfärbungsvermögen der Kohle bis zu 100 Proc. erhöht werde und dabei keine kostspieligen Apparate nöthig seien. In einer der grössten Zuckerraffinerien Neuyorks ist das Verfahren seit 6 Monaten in Betrieb und hat man mit demselben nicht nur eine Ersparniss von 100 Proc. Knochenkohle, sondern auch eine grössere Zuckerausbeute und bessere Qualität derselben erreicht. (Ueber die Ausführbarkeit des Verfahrens sind von sachkundiger Seite [1]) Zweifel erhoben worden.)

Selbstentzündung der Knochenkohle. In Folge eines Schadenfalles, der einer Selbstentzündung von Knochenkohle zugeschrieben wurde, holte die Magdeburger Feuerversicherungs-Gesellschaft das Gutachten mehrerer Sachverständigen ein. M. Dürre [2]) in Magdeburg stellte, dadurch veranlasst, Versuche darüber an, ob Knochenkohlen, deren Temperatur weit unter der Glühhitze liegt, durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft sich so weit erwärmen können, dass eine Verbrennung des Kohlenstoffes stattfindet. Es ergab sich 1) dass bei gewöhnlicher Temperatur die Wirkung des etwa absorbirten Sauerstoffes auf den Kohlenstoff der Knochenkohle nur äusserst gering sein kann, wenn überhaupt eine solche vorhanden ist, dass aber 2) schon bei 90° C. diese Wirkung bedeutend genug ist, um eine Erhitzung der Knochenkohle zu veranlassen und 3) mit gesteigerter Temperatur die Intensität der chemischen Aktion wächst. Vorsichtsmaassregeln gegen eine Selbstentzündung müssten also darauf zielen, die Temperatur möglichst niedrig zu erhalten, wie durch längeres Abkühlen in Dämpfern, Lagern der Kohle in möglichst flachen, weit ausgebreiteten Haufen, Beschränkung des Inhaltes eines Haufens etc.

Die Gährungsgewerbe.

A. Gährung im Allgemeinen.

H. Hoffmann [3]) hat seine im Jahre 1860 [4]) begonnenen Untersuchungen über die Natur der Hefe [5]) fortgesetzt. Seine neuen Arbeiten erstrecken sich auf den Ursprung und die wahre botanische

---

1) Vergl. Scheibler und Stammer's Jahresbericht der Zuckerfabrikation IV 1865 p. 286.

2) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 438.

3) H. Hoffmann, Compt. rend. LX p. 633; Monit. scientif. 1865 p. 364; Dingl. Journ. CLXXVII p. 241; Polyt. Centralbl. 1866 p. 76.

4) Jahresbericht 1860 p. 427.

5) Jahresbericht 1864 p. 431.

Natur der Bierhefe und der Bäckerhefe — seiner Ansicht nach bis zum heutigen Tage noch ungelöste Räthsel. — Jedenfalls war es ziemlich wahrscheinlich, dass diese elementaren Gebilde von gewissen gewöhnlichen Schimmelbildungen herrühren müssen, obschon überzeugende Beweise dafür bis jetzt noch nicht gegeben waren. Die nachstehenden Erläuterungen werden zeigen, dass aus der Bierhefe, wenn sie, vollständig gegen den Zutritt fremdartiger Keime geschützt, cultivirt wird, das *Penicilium glaucum* entsteht, wogegen aus der von den Branntweinbrennern erzeugten und in fast trocknem Zustande aufbewahrten Bäckerhefe (Presshefe) entweder dieselbe Pflanze oder der *Mucor racemosus*, und zwar bald in Verbindung mit dem *Penicilium glaucum*, bald — und dies ist der häufigere, gewöhnliche Fall — für sich allein, sich bildet; ferner, dass sich beim Aussäen einer genügenden Anzahl von Sporen dieser Pflanzen in eine zuckerhaltige Flüssigkeit, z. B. Honigwasser, nicht allein eine grosse Menge reiner Kohlensäure so lange entwickelt, bis der vorhandene Zucker vollständig zersetzt ist, sondern dass sie auch gleichzeitig Hefe bildet, welche, wenn sie weiter cultivirt wird, dieselben Produkte giebt, von denen sie herstammt. Zur Feststellung dieser Thatsachen dienten dem Verf. die im Nachstehenden beschriebenen Apparate.

α) Vorrichtung zur Cultur der Hefe. Eine unten zugeschmolzene weite Glasröhre wird zur Hälfte mit kochendem Wasser gefüllt; in dieses wird ein Stück rohe Kartoffel, aus dem Innern der Knolle geschnitten, oder auch ein Stück Brodrinde gebracht; dann verschliesst man den Glascylinder leicht mit einem Pfropfen und kocht den Inhalt desselben eine Viertelstunde lang, worauf man das Wasser abschüttet, indem man den Pfropfen etwas lüftet und den Cylinder horizontal hält; endlich bringt man nach genügendem Erkalten mittelst einer Nadel einige Sporen von Hefe auf die Kartoffel und verstopft die Glasröhre wieder ganz leicht. Nach 8 Tagen sieht man die oben erwähnten Schimmelbildungen in voller Fructification, und zwar genau an derselben Stelle, wo die Hefe eingepflanzt worden ist.

β) Apparat zur Fermentation. Ein unten zugeschmolzener Glascylinder wird mit Honigwasser gefüllt und dieses einige Zeit im Kochen erhalten. Die Mündung des Glascylinders wird mit einem durchbohrten Korke verschlossen, durch welchen ein enges, 3 Zoll langes Glasrohr geht. Nachdem die Flüssigkeit hinreichend erkaltet ist, nimmt man den Pfropfen ab, bringt eine Portion reiner Sporen oder der oben genannten Pilze in die Flüssigkeit und verschliesst dann die Oeffnung des Rohres sorgfältig, doch so, dass zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und dem Pfropfen noch etwas Luft zurückbleibt. Darauf kehrt man den Apparat um und stellt ihn in einen anderen etwas weiteren Glascylinder, welcher am Boden ein wenig klares Wasser enthält,

durch welches verhütet werden soll, dass in Folge der durch Schwankungen der äusseren Temperatur verursachte Volumenveränderungen des im verpfropften Rohr enthaltenen Gases von aussen Luft angesogen wird, durch welche die Zusammensetzung des gasförmigen Gährungsproduktes verändert werden würde. Dieser Apparat wird nun einer Temperatur von 15 bis 30° C. ausgesetzt; im Verlaufe von 14 Tagen tritt dann die Gährung ein, welche allerdings stark, aber vollkommen normal ist. Um einen Anhaltspunkt zur Vergleichung zu haben, empfiehlt der Verf. gleichzeitig mehrere derartige Apparate vorzurichten, die man entweder mit gewöhnlicher Hefe oder mit Staub aus einem Zimmer (durch welchen ganz vollständige Gährung eingeleitet wird) oder endlich mit gar nichts versetzt.

B. Weinbereitung.

De Vergnette-Lamotte und L. Pasteur beschäftigten sich mit Versuchen über den Einfluss der Wärme auf die Conservation des Weins. Ersterer[1]) hatte bereits früher Gelegenheit zu untersuchen, welchen Einfluss eine Temperatur von 35—70° auf Burgunderwein ausübt. Ferner rühren von Coste Analysen verschiedener Weine her, welche im Jahre 1846 nach Calcutta und von denen Proben von dort aus zurückgeschickt worden waren; diese Analysen hatten das Resultat ergeben, dass die hohe Temperatur, der die Weine auf diesen zwei Reisen ausgesetzt gewesen waren, nur geringe Aenderung in der Zusammensetzung hervorgebracht hatte: die Farbe war verändert, sie hatte nicht mehr die roth-violette Nüance, welche den Burgunderwein charakterisirt, sondern war in das Rothgelb der alten Weine übergegangen. Neuere Untersuchungen des Verf. haben nun bestätigt, dass die Wärme mit Erfolg zur Veredlung der Weine benutzt werden könne. Ihre Wirkung auf die Mykodermen des Weines scheint, wenn derselbe in Flaschen geschlossen ist, sehr auffallend. Man füllt den Wein im Monat Juli in Flaschen und wählt nur solchen, der wenigstens zwei Jahre im Fasse im Keller gelagert hat. Dann werden die Flaschen zwei Monate lang einer Wärme ausgesetzt, welche 40° nicht übersteigt und hierauf wieder in den Keller zurückgebracht. Pasteur[2]) theilt nun gelegentlich dieser Unter-

1) De Vergnette-Lamotte, Compt. rend. LX p. 895; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 79; Monit. scientif. 1865 p. 492; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 632; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1311; Chem. Centralbl. 1865 p. 648; Polyt. Notizbl. 1865 p. 282.

2) L. Pasteur, Compt. rend. LX p. 899; LXI p. 865; Monit. scientif. 1865 p. 494, 559, 809, 944, 1104; 1866 p. 33; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 80; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 277;

suchung mit, dass er ebenfalls die Frage der Weinconservation praktisch studire. Seine früheren Untersuchungen[1]) hatten ergeben, dass die Krankheiten der Weine von der Entwickelung mikroskopischer Fermente herrühren. Seine neueren Untersuchungen haben diese Ansicht vollkommen bestätigt. Wenn der Wein in Flaschen gefüllt ist, so befindet sich der Keim des Verderbens in ihm; um den Wein zu conserviren, ist es daher nöthig, diesen Keim zu tödten. Der Verf. hat dies zuerst durch Hinzufügung chemischer Substanzen zu bewirken versucht. Allein die Resultate waren nicht befriedigend; zuletzt wendete er höhere Temperatur an und ist auf diesem Wege zu einem sehr leicht ausführbaren praktischen Verfahren der Weinconservation gelangt. Nachdem der Wein in Flaschen gefüllt und die Korke fest zugebunden sind, stellt man die Flaschen in einer auf 60—100° geheizten Kammer auf; dieselben können vollständig gefüllt sein. Der Wein dehnt sich aus und hebt den Kork etwas, der Faden giebt nach und die Flasche bleibt fortwährend gefüllt; doch fliesst ein wenig Wein zwischen dem Korke und der Glaswand aus. Es ist dem Verf. nicht ein einziges Mal vorgekommen, dass die Flaschen gesprengt worden wären. Nach 1 oder 2 Stunden werden die Flaschen aus der Kammer entfernt und während des Abkühlens derselben die Korke wieder eingetrieben, dann wie gewöhnlich verpicht. In einem verhältnissmässig kleinen Zimmer, welches durch einen gewöhnlichen Ofen geheizt wird, kann man Tausende von Flaschen auf diese Weise sehr leicht behandeln. Wie Pasteur sagt, ist übrigens das Verfahren der Conservation des Weins durch Erwärmen bereits von Appert angewendet und in seinem *Traité des conserves*[2]) beschrieben worden. Béchamp und A. Sanson (Monit. scientif. 1865 p. 843, 946 u. 844) führen zahlreiche Thatsachen an, aus denen hervorgeht, dass das Erwärmen des Weines behufs der Verbesserung desselben eine längst bekannte und angewendete Sache sei.

Zur Unterscheidung künstlich gefärbter Rothweine von echten schlägt A. Philipps[3]) das Eisenchlorid vor. Bringt man etwas Eisenchlorid zu einer Lösung der schwarzen Kirschen oder zu Heidelbeeren, oder zu dem Safte der schwarzen Malven, so färben sich diese Lösungen violett, mit bald mehr röthlicher, bald mehr blauer Nuance und ist diese Reaktion sehr empfindlich. Besonders

---

Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 632; 1866 p. 104; Polyt. Centralbl. 1866 p. 193; Chem. Centralbl. 1865 p. 648.

1) Jahresbericht 1864 p. 444.

2) Vergl. auch J. C. Leuchs, Lehre von der Aufbewahrung der Nahrungsmittel, Nürnberg 1829, 2. Aufl. p. 504.

3) A. Philipps, Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 361; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 5.

schön zeigte sich dieselbe mit dem Safte der Malvenblüthen, aber auch der Kirschensaft und die mit verdünntem Spiritus ausgezogenen getrockneten Heidelbeeren färbten sich sehr intensiv. Es ist diese Reaktion in mit solchen Substanzen gefärbtem Wein ebenfalls sehr deutlich und derselbe sehr leicht zu unterscheiden von echtem Rothwein, welcher bei Zusatz von etwas Eisenchlorid sich braunroth färbt; jedoch übt der Säuregehalt des Weines Einfluss auf die Reaktion aus, denn von verschiedenen weissen Weinen, die Ph. mit Heidelbeersaft gefärbt hatte, erhielt er mit Eisenchlorid verschiedene Nüancen. Die bläulichgraue Färbung der von R. Böttger mit Salzsäure behandelten Schwämme beim Eintauchen in gefärbten Rothwein kann jedenfalls nur Spuren eines Eisengehaltes der Schwämme zu verdanken sein, der durch Salzsäure noch nicht ausgezogen worden war und auch die nach der Methode von Bluhme erhaltene Lösung kann ihre Färbung nur einem Eisengehalt der angewendeten Substanzen zu verdanken haben. Beiläufig bemerkt Ph. noch, dass die blaue Färbung des Mundes beim Genusse schwarzer Kirschen und Heidelbeeren ebenfalls nur vom Eisengehalt des Blutes herrühren kann, die durch die Endosmose hervorgerufen wird.

Th. Diez[1]) (in Kitzingen) liefert Beiträge zum Erkennen gallisirter Weine. Er glaubte bei seiner Untersuchung dadurch am besten zum Ziele zu gelangen, dass er die Verunreinigungen ermittelte, welche durch den käuflichen Stärkezucker in den Wein kommen und zum Theil durch den Zuckerzusatz sich erst bilden.

Zu ersteren gehört namentlich schwefelsaurer Kalk, der bei der Bereitung des Stärkezuckers durch Abstumpfung der Schwefelsäure mittelst Kreide erzeugt, theils aufgelöst, theils suspendirt in dieses Fabrikat gelangt und dessen bitterlichen Geschmack bedingt. Zu letzteren Verunreinigungen gehört das gerbsaure Eisenoxyd, zu dessen Bildung der nie fehlende Eisengehalt der Kreide Anlass giebt. Diese Voraussetzungen bewährten sich in Wirklichkeit jedoch nur theilweise. Schwefelsaurer Kalk, in alkoholischen Flüssigkeiten noch weniger löslich als in Wasser, kann nur in sehr geringer Menge im Wein enthalten sein und kommt überdiess auch in zweifellos rein gehaltenen Weinen vor, sei es, dass er schon im süssen Traubensafte vorhanden, oder durch das Einbrennen der Fässer (das Schwefeln) und allmäliges Umwandeln der dadurch erzeugten schwefligen Säure in Schwefelsäure aus weinsaurem Kalk gebildet wird. Man ist daher nicht berechtigt, aus der Gegenwart von Gyps auf Traubenzucker zu schliessen. Aehnlich verhält es sich mit dem der ausgeschiedenen Weinhefe einge-

---

1) Th. Diez, Neues Jahrbuch für Pharm. XXIII p. 267; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 242; Polyt. Notizbl. 1865 p. 217.

mengten gerbsauren Eisenoxyd, wodurch erstere dunkler gefärbt erscheint. Durch Behandeln mit verdünnter eisenfreier Salzsäure verliert sich diese dunkle Färbung, das Filtrat wird durch Leimauflösung stark getrübt und durch Schwefelcyankalium blutroth gefärbt. Das so constatirte gerbsaure Eisenoxyd lässt auf Stärkezucker schliessen; möglicher Weise aber könnten auch eiserne Nägel, welche die Wände des Fasses durchdrangen, die Ursache zur Entstehung genannter Eisenverbindung abgegeben haben. Mit grösster Wahrscheinlichkeit dagegen lässt sich auf eine Beimischung von Stärkezucker schliessen, wenn in völligem Gegensatz zu zweifellos rein gehaltenem Wein solcher ein Verhalten zeigt, wie der Verf. es im Verlaufe weiterer Prüfung an dem zur Untersuchung auf Traubenzucker mir übergebenen Wein zu beobachten Gelegenheit hatte. Schüttelt man denselben mit dem Mehrfachen seines Volumens Alkohol, so scheiden sich bald beträchtliche Mengen weisser Flocken ab, was noch mehr der Fall, wenn man ihn bis auf etwa den sechsten Theil verdunstet, nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Salzen abfiltrirt, und das Filtrat, wie angegeben, mit Alkohol schüttelt. Der Verf. vermuthete Dextrin, nachdem er sich überzeugt, dass die durch Alkohol ausgeschiedene Substanz nach vorherigem Auswaschen mit verdünntem Weingeist in Wasser gelöst mit einigen Tropfen Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, sich in Traubenzucker umwandelte, der sich durch sein Verhalten gegen die Kupferprobeflüssigkeit in der Hitze als solcher zu erkennen gab, während ein anderer Theil dieser so erzeugten Traubenzuckerlösung auf Zusatz von Aetzkalilauge und hierauf von Alkohol Zuckerkali ausschied in den für es charakteristischen an den Wänden des Glases sich anhängenden Klumpen. Um aber auch vor einer Täuschung durch gleichzeitiges Fällen von schwefelsaurem Kali sicher zu sein, wurde der Rest der Traubenzuckerlösung vor dem Zusatz von Kalilauge durch Schütteln mit kohlensaurem Baryt entsäuert. Das Ergebniss blieb qualitativ dasselbe. Fraglicher Körper unterscheidet sich indess wesentlich von Dextrin dadurch, dass seine Lösung mit wässeriger Jodlösung zusammengebracht, die bekannte weinrothe Färbung nicht erzeugt, und hält Verf. ihn daher für ein dem Dextrin nahestehendes Kohlenhydrat, entstanden bei der Bereitung des Stärkezuckers durch ungenügende Einwirkung der Schwefelsäure auf Stärkmehl. Hat man daher dieses Kohlenhydrat aufgefunden, das keinen Bestandtheil eines reinen Weines bildet, so erscheint der Schluss auf einen Zusatz von Stärkezucker gerechtfertigt und gewährt in diesem Falle das im Weinabsatze nachgewiesene gerbsaure Eisenoxyd eine weitere Bestätigung hierfür.

Als Surrogat der Seckendorff'schen Traubenkerntinctur (einer wahren Panacee kranker Weine und so zu sagen, beinahe das Einzige vor der Kritik bestehende Mittel des rationellen Kellermeisters

gegen den Bruch, das Staubigwerden etc.) empfiehlt V. Kletzinsky[1]) gleiche Theile von Glycerin und Tannin in einem Kolben im Sandbade zu erhitzen, bis ein brauner homogener Syrup sich gebildet habe, den man mit Spiritus extrahirt. Die Tinctur ersetze die Traubenkerntinctur vollständig. Auch auf die bereits im Jahre 1856 erwähnte Ratanhiatinctur[2]) macht der Verf. aufmerksam.

A. Vogel[3]) empfiehlt die von R. Wildenstein[4]) angegebene Methode der Gerbsäurebestimmung zur Ermittelung des Gerbsäuregehaltes des Weines (und des Bieres).

Th. Haas[5]) empfiehlt das Petiotisiren der Obst- und Weintreber behufs der vortheilhaftesten Ausnutzung derselben und beschreibt das dabei zu beobachtende Verfahren ausführlicher.

H. Vohl[6]) empfiehlt das Präpariren von Weinfässern (und Bierfässern) mit gereinigtem Paraffin, um das Auffüllen des Weines und das Schwefeln überflüssig zu machen, indem das Paraffin das Verdunsten und die Einwirkung des Sauerstoffs auf den Wein verhindere.

Auch C. Ladrey[7]) beschäftigt sich mit Versuchen über die Verbesserung und Conservation der Weine, die eine Zusammenstellung der Erfahrungen Anderer über das Abziehen, Klären, das Erwärmen etc. veranlassen, die für den Praktiker von Interesse sein mag.

Ueber das in Frankreich übliche Gypsen des Weines, über welches früher schon Hessel[8]), Hugouneny[9]), Poggiale[10]) und Bouchardat[11]) Mittheilung gemacht, ist eine weitere Untersuchung von Bussy und Buignet[12]), ferner von Chancel[13]) er-

---

1) V. Kletzinsky, Mittheil. aus dem Gebiete der Chemie, Wien 1865 p. 48.

2) Jahresbericht 1856 p. 217.

3) A. Vogel, Buchner's Repertor. für Pharm. XIV p. 297.

4) Jahresbericht 1863 p. 643.

5) Th. Haas, Württemberg. Gewerbebl. 1865 Nr. 36 p. 362; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 362.

6) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 68; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 418.

7) C. Ladrey, Monit. scientif. 1865 p. 557—559.

8) Jahresbericht 1856 p. 237.

9) Jahresbericht 1857 p. 284.

10) Jahresbericht 1859 p. 386.

11) Jahresbericht 1859 p. 388.

12) Bussy und Buignet, Compt. rend. LX p. 211; Annal. de chim. et de phys. (4) IV p. 457; Monit. scientif. 1865 p. 153; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 78; Chem. Centralbl. 1865 p. 876.

13) Chancel, Compt. rend. LX p. 408; Monit. scientif. 1865 p. 233; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 236; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 325; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1375.

schienen. Erstere, welche mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser in dem Verhältnisse, wie es im Weine sich findet, arbeiteten, fanden, dass der Gyps den Weinstein zersetze, ohne den Säuregrad des Weines zu verändern; die Reaktion habe statt zwischen 1 Aequiv. Weinstein und 1 Aequiv. Gyps; setzt man von letzterem eine grössere Menge zu, so nimmt dieselbe keinen Antheil an der Reaktion. Das Aequivalent Gyps, welches zersetzt wird, erleidet eine vollständige Zersetzung, sämmtlicher Kalk geht in neutrales Tartrat über, während alle Schwefelsäure in die Flüssigkeit tritt. Nach beendigter Reaktion enthält die Flüssigkeit 1 Aequiv. Kali, 1 Aequiv. Schwefelsäure und 1 Aequiv. Weinsäure oder mit andern Worten die Elemente von $^1/_2$ Aequiv. Weinstein und $^1/_2$ Aequiv. zweifach schwefelsaurem Kali. Die Schwefelsäure scheint als Bisulfat in der Flüssigkeit zu sein. Beim Gypsen des Weines wird, sagen die Verf., der Vorgang ein analoger sein. Enthält der Gyps viel kohlensauren Kalk wie der Pariser Gyps, so sättigt man auch einen Theil der freien Säuren im Wein und in der Lösung wird nur neutrales schwefelsaures Kali sein. — Nach den Versuchen von Chancel sind die Wirkungen des Gypsens, wie es in der Praxis ausgeführt wird, die, dass der Gyps aus den Trestern die Hälfte der Weinsäure in den Wein überführt, welche sonst als Weinstein in den Trestern zurückgeblieben sein würde; er vermehrt ferner die Säure des Weines, belebt die Farbe und trägt zur Haltbarkeit bei und vermittelt endlich den Uebergang des grösseren Theiles von dem Kali des Weinsteines der Trestern in den Wein und zwar in Form von schwefelsaurem Kali.

Weinproduktion. Nach O. Hausner[1]) beträgt dieselbe circa 2,360,900,000 Frcs., davon kommen auf

Frankreich	916,600,000 Frcs.
Spanien	424,000,000 „
Italien	405,000,000 „
Oesterreich	405,000,000 „
Portugal	92,000,000 „
Deutschland	45,600,000 „
(Baden	12,800,000 „
Bayern	12,000,000 „
Württemberg	9,900,000 „
Nassau	5,400,000 „
Hessen-Darmstadt	4,500,000 „)
Schweiz	23,400,000 „
Griechenland	20,200,000 „
Russland	9,600,000 „
Preussen	5,100,000 „
etc. etc.	

1) O. Hausner, Vergl. Statistik von Europa 1865 Bd. II p. 152.

J. Haerlin[1]) (in Waldau bei Heilbronn) machte interessante Beobachtungen über die Zersetzung des rohen Weinsteins. Der Weinstein nämlich erleidet nicht blos in Berührung mit krankem Wein, sondern auch, nachdem er vom Wein getrennt ist, einen Verlust an Weinsäure, da der Weinstein die Eigenschaft besitzt, sich bei Gegenwart von gährungerregenden und gährungsfähigen Körpern zu zersetzen; die Weinsäure verschwindet unter Kohlensäureentwickelung und schliesslich resultiren kohlensaure Salze. Wenn nun auch die Zersetzung der Weinsäure in Lösungen chemisch reiner Salze kaum merklich ist, so ist sie bei Gegenwart von Hefe stehr stark, und häufig kommen im Handel Weinsteine vor, in denen 10 bis 20 und noch mehr Procente verschwunden sind. Folgende Versuche mögen diese Verluste erklären: Der gesammte Kaligehalt eines rothen, sehr hefereichen italienischen Weinsteins, durch Glühen, Auslaugen der Kohle und Titriren bestimmt, betrug 13,52 Proc., entsprechend 54 Proc. Weinstein; dagegen enthielt derselbe Weinstein an neutralisirbarer Weinsäure 17,86 Proc., entsprechend 44,8 Weinstein; es waren demnach 9,2 Proc. Weinstein schon zersetzt. Dieser Weinstein hatte nach achttägiger Gährung bei 30° C. noch einen Gehalt von 30 Proc. Weinstein, nach vierzehntägiger Gährung einen solchen von 24,4 Proc. und nach vierwöchentlicher Gährung enthielt er nur noch 14,8 Proc. Weinstein. Nach dieser Zeit hörte die Gährung, welche von starker Kohlensäureentwickelung begleitet war, auf, die Flüssigkeit bekam einen üblen Faulgeruch und der Gehalt an reinem Weinstein blieb constant. Bei diesem Rohweinstein haben sich also innerhalb vier Wochen an Weinsäure 66 Proc. vom Reingehalt zersetzt, während selbstverständlich der Gehalt an Kali gleich blieb. Eben so verhielten sich noch viele Sorten Weinstein, und aus den gemachten Versuchen ist der Schluss zu ziehen, dass, je mehr ein Weinstein Hefe, Pectinstoffe u. s. w. enthält, um so mehr ist er disponirt, sich zu zersetzen.

Vielen Weinsteinen südlicher Länder ist nun Alles geboten, sich möglichst stark zersetzen zu können. Die Weinsteine kommen mit viel Unreinigkeiten, namentlich Hefe, aus den Fässern, und werden noch feucht auf Haufen geworfen, die Temperatur ist der Gährung meist sehr günstig, und so kommt es, dass diese Weinsteine häufig einen grösseren Kaligehalt haben, als ihnen nach der Menge der Weinsäure als Weinstein zukommt. Die deutschen Weinsteine sind durch Zersetzung gewöhnlich weniger alterirt, da sie ziemlich rein aus dem Fass kommen, nicht so viel Feuchtigkeit zurück halten und schneller trocknen. Dagegen liefern die Träber- und Hefenbrenner künstliche

1) J. Haerlin, Dingl. Journ. CLXXV p. 218; Polyt. Centralbl. 1865 p. 539; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 75.

Weinsteine, die häufig mehr oder weniger zersetzt sind. Hauptsächlich sind es die sogenannten Kesselflosse, faustgrosse Stücke von zusammengebackenem Weinsteinschlamm, welche äusserlich ziemlich weiss, im Innern jedoch meist dunkelbraun und sersetzt sind. Werden solche Weinsteine mit wenig destillirtem Wasser ausgelaugt, die Lösung filtrirt und vorsichtig abgedampft, so erhält man eine braune amorphe Masse; löst man solche in wenig Wasser, so kann man den schwer löslichen Weinstein trennen, und erhält nun durch Abdampfen wieder eine Masse, die zerrieben ein gelbbraunes, in Wasser leicht lösliches, in Weingeist unlösliches Pulver giebt, das bei einer nicht viel höheren Temperatur als Siedehitze weich und klebrig wird. Die Lösung reagirt sauer, von wenig beigemischtem Weinstein herrührend. Die weitere Untersuchung dieser Substanz ergab, dass sie durch Trocknen bei 100° C. noch 3 Proc. Wasser verlor; Essigsäure fand sich nicht, dagegen enthielt sie, durch Glühen und Titriren bestimmt, 21,8 Proc. Kali, entsprechend 34,8 Proc. Weinsäure oder 54,5 Proc. neutrales weinsaures Kali oder 67,2 Proc. neutrales metaweinsaures Kali. Die Lösung mit Chlorcalciumlösung gefällt, lieferte einen flockigen Niederschlag, mehr dem metaweinsauren als dem weinsauren Kali ähnlich; dieser, ausgewaschen und geglüht, gab, durch Titriren bestimmt, 18,4 Proc. kohlensauren Kalk, entsprechend 38,1 Proc. neutralem weinsauren Kali oder 58,3 Proc. Weinsäure. Essigsäure bewirkt in der concentrirten Lösung einen sehr fein zertheilten Niederschlag von saurem weinsauren oder saurem metaweinsauren Kali; derselbe beträgt 40,3 Proc., entsprechend 50,7 Proc. neutralen weinsauren Kalis.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind übrigens nur relativ zu nehmen, da der Gehalt an Weinsäure und Kali bei den Zersetzungsprodukten verschiedener Weinsteine auch verschieden ist und zum Theil in weiten Grenzen schwankt. Durchgängig ist anzunehmen, dass der Kaligehalt sehr hoch ist, dass auch der Chlorcalciumniederschlag sehr bedeutend ist, dass jedoch durch Citronensäure oder Essigsäure im Verhältniss zum Gehalt an Kali oder durch Chlorcalcium fällbaren Säuren nur sehr wenig Niederschlag erhalten wird, während sonst diese Methode der Bestimmung der Weinsäure, vorgeschlagen von G. Schnitzer, befriedigende Resultate liefert. Es folgt hieraus, dass die Hälfte der Weinsäure im Weinstein bei der Gährung nicht blos einfach verschwindet, sondern dass sich noch mehrere Zwischenstufen der Zersetzung resp. Oxydation bis zur Kohlensäure bilden. Diese Zersetzungsprodukte sind leicht lösliche, schwer krystallisirbare Kalisalze. In wie weit die Bildung derselben abhängig ist von der Gegenwart von Pectinstoffen, die fast immer vorhanden sind, sollen spätere Untersuchungen ergeben. Für die Praxis ist es misslich, dass derartig zersetzte Weinsteine von Ungeübten nicht erkannt werden, und deshalb

der Weinsteinhandel als sehr precär verrufen ist, noch mehr aber, dass viele Leute von Fach, d. h. Analytiker, bei der Untersuchung von Weinsteinen diese Zersetzungen ignoriren, einfach den Gehalt an Kali ermitteln und darnach den Gehalt des Weinsteins berechnen. Solche Untersuchungen haben für den Fabrikanten keinen Werth, da sie blos den einst vorhandenen Weinstein, nicht aber den gegenwärtig noch vorhandenen Gehalt an Weinsäure angeben. Schliesslich empfiehlt der Verf. den Weinproducenten, den Träber- und Hefenbrennern, die erhaltenen Weinsteine möglichst rasch bei nicht zu hoher Temperatur zu trocknen, und dadurch, sowie durch trockene Aufbewahrung jede Zersetzung der Weinsäure möglichst zu verhüten, indem die Abnahme der Weinsäure im Weinstein durch Zersetzung eine verhältnissmässig viel grössere Abnahme des Preises des Weinsteins zur Folge hat. —

Der *Moniteur scientifique* bringt eine ausführliche Beschreibung der Weinsteinverarbeitung im Departement de l'Hérault von C. Saintpierre [1]), die für den Interessenten als Ergänzung der früheren Abhandlung von G. Schnitzer [2]) dienen kann. Namentlich ist die Verarbeitung der sogenannten *Sablons* [3]) durch Weinsäure genau beschrieben. Von der A. W. Hofmann'schen Schilderung der bis zum Jahre 1862 getroffenen Verbesserungen in der Weinsäurefabrikation, von welcher 1863 [4]) ein Auszug gegeben wurde, ist eine erweiterte französische Bearbeitung von E. Kopp [5]) erschienen.

Literatur.

1) Fr. Mohr, Der Weinbau und die Weinbereitungskunde. Mit 39 Holzschn. Braunschweig 1865. Fr. Vieweg u. Sohn.
2) C. J. N. Balling, Die Bereitung des Weines und die Essigfabrikation; 3. Aufl. Prag 1865. Fr. Tempsky.

Die Zahl der guten und brauchbaren Werke über Wein und Weinbereitung von Mulder, Maumené, Bronner, L. Gall und Pohl ist durch die beiden vorliegenden Bücher um zwei vermehrt worden. Balling's Buch ist durch die früheren Auflagen der Gährungschemie, von welcher es einen Theil (und zwar nicht den am Gründlichsten behandelten) ausmacht, bereits genügend bekannt; was dagegen Mohr's Buch betrifft, welches zugleich die dritte Gruppe des IV. Bandes von Bolley's Handbuch der chemischen Technologie bildet, so darf wol behauptet werden, dass es das Beste ist, was die Weinliteratur (und keineswegs nur die Deutschlands) darbietet. Es sei angelegentlich empfohlen. (Auch der von Fr. Mohr verfasste Artikel über

---

1) C. Saintpierre, Monit. scientif. 1865 p. 828—830.
2) Jahresbericht 1863 p. 513.
3) Jahresbericht 1863 p. 516.
4) Jahresbericht 1863 p. 512.
5) Monit. scientif. 1865 p. 289.

Wein im Handwörterbuch der Chemie 1864 Bd. IX p. 605—623 ist in hohem Grade lesenswerth.)

3) J. Nessler, Der Wein, seine Bestandtheile und seine Behandlung; nebst Anhang über Düngung der Reben und über Untersuchungsmethoden der Weine. Chemnitz 1865. E. Focke.

In ähnlicher, jedoch mehr für die Bedürfnisse der Weinproducenten berechneter Weise, wie es J. J. Pohl vor zwei Jahren (vergl. Jahresbericht 1863 p. 510) für die Weine Oesterreichs gethan, giebt der Verf. in der vorliegenden (110 Seiten starken) Brochüre die Ergebnisse seiner Untersuchungen der badischen Weine mit Berücksichtigung der allgemeinen Verhältnisse über Weinbau und Weinproduktion und der neuern Arbeiten von Pasteur, Berthelot, de Fleurieu etc. (Pohl's ausgezeichnete Arbeit ist dagegen leider unberücksichtigt geblieben.) Nessler's Arbeit bietet einen schätzbaren Beitrag zur nähern Kenntniss der deutschen Weine und verdient durch gründliche und kritische Behandlung des Gegenstandes die weiteste Verbreitung in allen Kreisen, die an der Produktion und Consumtion des Weins Antheil nehmen.

C. Bierbereitung.

Die Hopfenproduktion im Jahre 1865 stellt sich nach dem Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt[1]) auf circa 133,600 Ctr. in Bayern. Davon treffen auf Spalt Stadt 2100 Ctr., Spalt Umgebung und Land 16,000 Ctr., Kindingen und Heideck 7000 Ctr., Holledau 35,000 Ctr., Hersbruck und Land 12,000 Ctr., Altorf 9000 Ctr., Lauf 6000 Ctr., Sulzbach 8000 Ctr., Aisch- und Zenngrund 20,000 Ctr., Bamberg und Forchheim 12,000 Ctr., Wasserburg und Mindelheim 6500 Ctr. Ferner in Böhmen etwa 85,500 Ctr., davon auf Saaz Stadt 1500 Ctr., Saaz Bezirk, Kreis und Land 20,000 Ctr., Auscha Rothland 25,000 Ctr., Dauba Grünland 30,000 Ctr., Oberösterreich 9000 Ctr. Weiter ist anzunehmen für Preussisch-Polen 18,000 Ctr. Ertrag, für Altmark und Braunschweig 20,000 Ctr., Baden 13,000 Ctr., Württemberg 25,000 Ctr., Frankreich 40,000 Ctr., Belgien 80,000 Ctr., England 500,000 —600,000 Ctr., Amerika 50,000 Ctr.

Die k. württemberg. Centralstelle für Handel und Gewerbe[2]) veröffentlichte eine genaue und mit Abbildungen versehene Beschreibung der in England üblichen Hopfentrockenanlagen. Es sei auf die Abhandlung verwiesen.

---

1) Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 557.
2) Württemberg. Wochenblatt für Forst- und Landwirthschaft 1865 Nr 23; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 406.

C. Gilbert Wheeler[1]) suchte auf analytischem Wege die Frage zu erörtern, ob die anorganischen Bestandtheile des bayerischen Hopfens in irgendwelchem Zusammenhange zu der Qualität der Dolde stehen. Es sind in dieser Absicht von dem Verf. acht bayerische und eine böhmische Sorte verschiedener Güte, welche ersteren als Repräsentanten der in Bayern gezogenen Hopfen gelten können, sowie ferner auch der Boden von einer guten und einer geringeren Sorte untersucht worden. Die Sorten waren, ihrer Güte nach geordnet, folgende:

I. von Spalt,
II. „ Weingarten (Spalter Land),
III. „ der Holledau,
IV. „ Roth,
V. vom Aischgrund,
VI. von Lauf,
VII. „ Hersbruck,
VIII. „ Sulzbach.

Die böhmische Probe, von Saaz, IX., wurde nur der Vergleichung wegen analysirt; aus gleichem Grunde theilt der Verf. noch die Analyse dreier englischer Sorten, X. Farnham Whitebine, XI. Kent Yellow Grape und XII. Bentley (Hampshire) mit. Sämmtliche Analysen sind auf gleiche Weise berechnet, und zwar sind in Tabelle I. die unmittelbaren Resultate, in Tabelle II. die nach Abzug von Kohle, Sand und Kohlensäure auf 100 Theile berechneten enthalten.

(Siehe die beiden Tabellen auf pag. 521 und 522.)

Was die Darstellung der zu den Untersuchungen verwendeten Aschen der Hopfenproben anlangt, so geschah diese in einer Platinschale, mit darüber befestigtem Glasrohr zur Verstärkung des Luftzuges, bei einer im Tageslicht kaum sichtbaren Rothglut. Dennoch zeigte die farblose Gasflamme in der von der heissen Asche aufsteigenden Luft starke Natronreaktion. Die Einäscherung gelang auf diese Weise sehr gut und schnell, und das erhaltene Produkt war, wenngleich selbst nach mehrstündigem Erhitzen noch kohlehaltig, doch von ziemlich weisser Farbe und überaus lockerer Beschaffenheit.

Die qualitative Analyse zeigte, dass die Asche in concentrirter kalter Salzsäure unter mässiger Kohlensäureentwickelung vollkommen löslich war. Der Rückstand bestand aus etwas Kohle und dem zufällig in die Hopfendolde gekommenen Sand. Bei allen Sorten fand sich weit mehr Phosphorsäure als Eisen, Spuren von Mangan, letzteres fehlte in VII., dagegen enthielt IX. (Saaz) und VI. (Lauf) viel Schwefelsäure, alle anderen nur Spuren davon. Darnach wurde nun die quantitative Analyse nach der von Fresenius in seiner „Anleitung zur quantitativen Analyse“ vorgeschlagenen Methode ausgeführt.

---

1) C. Gilbert Wheeler, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 385; Centralbl. f. Landwirthschaft 1865 II p. 107; Polyt. Centralbl. 1865 p. 870; Chem. Centralbl. 1865 p. 751.

Tabelle I.

Substanz.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kali	32,83	28,60	29,72	28,99	31,60	37,79	30,59	36,17	27,43
Natron	1,27	4,58	—	—	—	—	—	—	—
Kalk	11,21	11,52	13,00	14,09	11,16	11,36	14,23	11,32	12,35
Magnesia	2,03	2,56	10,64	4,84	5,67	1,27	5,11	3,27	2,52
Eisenoxyd	0,64	2,04	0,31	0,78	1,65	6,48	1,04	0,91	1,75
Manganoxyduloxyd	Spur	Spur	Spur	fehlt	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Thonerde	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphorsäure	14,47	8,66	11,05	13,62	12,76	12,67	13,77	14,75	6,49
Schwefelsäure	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	1,98	Spur	Spur	2,03
Chlorkalium	—	—	3,35	4,93	4,67	8,48	1,66	4,22	3,25
Chlornatrium	2,96	3,96	0,17	1,53	5,95	1,21	3,43	1,22	2,77
Kieselsäure	11,44	14,18	11,42	11,96	10,37	10,02	9,44	12,29	12,04
Kohlensäure	11,74	4,63	6,66	6,81	6,47	12,50	13,03	6,91	11,83
Kohle und Sand	9,15	17,29	12,80	11,93	8,93	1,91	8,25	7,70	15,61
Summe der Procente	97,74	98,02	99,02	99,48	99,23	99,67	100,55	98,86	97,57
Totalaschengehalt	9,93	9,23	9,89	7,64	7,56	9,14	6,93	7,45	8,42
Totalstickstoffgehalt	1,85						1,73		

Tabelle II.

Substanz.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Kali	42,63	37,58	37,34	35,91	37,70	44,33	38,58	39,42	38,89	25,14	19,27	32,37
Natron	1,64	6,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalk	14,50	15,14	16,32	17,46	13,19	13,33	17,96	16,09	17,51	15,97	24,58	9,77
Magnesia	2,63	3,36	13,36	5,99	6,77	1,49	6,44	5,88	3,57	5,77	6,35	4,87
Eisenoxyd	0,82	2,68	0,38	0,97	1,97	0,56	1,31	1,79	2,49	3,18	3,03	0,67
Manganoxyduloxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,55	—
Thonerde	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Phosphorsäure	18,74	11,38	13,88	16,86	15,33	14,86	17,37	16,92	9,20	14,05	9,48	17,65
Schwefelsäure	—	—	—	—	—	2,32	—	—	2,88	5,40	4,33	5,30
Chlorkalium	—	—	4,20	6,10	5,57	9,94	2,09	4,04	4,47	1,66	2,29	9,11
Chlornatrium	3,84	5,20	0,21	1,90	7,09	1,41	4,33	2,41	3,93	7,23	3,29	0,73
Kieselsäure	15,20	18,64	14,31	14,81	12,38	11,76	11,92	13,45	10,07	21,60	25,83	19,53
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Vorrichtungen zur Malzbereitung, die besonders ein gleichmässiges Keimen ermöglichen sollen, sind von Vallery[1]) und von Ursus[2]) beschrieben worden. In beiden Fällen sei auf die Abhandlung verwiesen.

1) Vallery, Bierbrauer 1865 Nr. 4; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1280.

2) Ursus, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 408.

C. Prandtl[1]) hat eine treffliche Arbeit über den Druck der Kohlensäure in gespundeten Bierfässern und über die Wirkung desselben auf den Verlauf der Gährung publicirt. Indem wir auf die Arbeit, die einen Auszug nicht wol gestattet, verweisen, schliessen wir uns der Meinung des Verfassers vollständig

1) C. Prandtl, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 149—158.

an, dass ein genaues Studium der Absorptionsverhältnisse der Kohlensäure im Biere, namentlich der Abhängigkeit der Absorptionscoefficienten von dem Zucker-, Dextrin- und Alkoholgehalte desselben in hohem Grade wünschenswerth sein würde.

Nach G. E. Habich[1]) giebt die Zusammensetzung des aus den Ergebnissen der Bieranalyse berechneten Würzeextractes und des vorhandenen Vergährungsgrades, verglichen mit dem Geschmack des Bieres ein Hülfsmittel zur Erkennung des Kartoffelbieres. Da in dem Würzeextract des Kartoffelbieres mehr wie in dem des Malzbieres Glycose enthalten ist, so muss auch das Kartoffelbier bei gleichem Vergährungsgrade mehr Glycose enthalten, demnach einen süsseren Geschmack zeigen wie das Malzbier, oder es muss bei gleich süssem Geschmacke einen grösseren Vergährungsgrad besitzen. Versuche lehrten die Richtigkeit dieser Veraussetzungen.

Der Grund der unbestrittenen Priorität des Wiener Bieres (und anderer österreichischer Biere) gegenüber dem bayerischen Biere, findet die Redaktion des Bierbrauers[2]) lediglich in der Beschaffenheit des Malzes. Das Wiener Brausystem ist mit nur geringfügigen Abänderungen das in München übliche; nach englischem Muster lässt man aber in Wien das Gerstenkorn sehr langsam keimen, den Blattkeim sehr langsam sich entwickeln und trocknet das Malz ebenso langsam und sehr stark. Die Trockenheit des langgewachsenen Malzes macht es möglich, die Dickmaische über freiem Feuer zu kochen, ohne dass ein Anbrennen zu fürchten ist; bei dem kurz gewachsenen kommt das Anbrennen kleiner Schrotmassen häufiger vor, als man gewöhnlich annimmt. Der Trockenheit des kurzgewachsenen geschieht noch nach einer andern Seite hin Abbruch. Untersucht man ein Malz in den verschiedenen Stadien des Trocknens auf der Darre, so zeigt das gespaltene Korn rasches Austrocknen des Kernes, so weit er vom Blattkeim bestrichen ist; der ungemalzte Theil des Mehlkörpers hält das Wasser mit grosser Zähigkeit zurück. Wird nun die Temperatur der Darre rasch gesteigert, so tritt in dem ungemalzten Theile des Kornes Verkleisterung ein, das Korn ist zum Theil „Glasmalz", zum Theil nicht. Beim Schroten solcher zweispaltigen Körner wird der gemalzte Theil leicht zerbröckelt, der ungemalzte nur plattgedrückt. Beim Dickmaischen senken sich die den Wasser unzugänglichen Glasmalzstücke an den Boden und erleichtern da das Anbrennen, der gelockerte

1) G. E. Habich, Der Bierbrauer 1863 Nr. 10 p. 160; Zeitschrift für analyt. Chemie 1864 III p. 511.

2) Bierbrauer 1865 Nr. 3; Dingl. Journ. CLXXVII p. 493; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1456; Kurhess. Gewerbebl. 1865 p. 644; Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 276; Württemberg. Gewerbeblatt 1865 p. 378; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 355.

Theil des Malzes dagegen schwemmt sich leicht auf bei der wallenden Bewegung im Kessel. (Sei nun vorstehende Erklärung richtig oder nicht, so steht es doch fest, dass das Wien-Schwechater Brauverfahren in einem grossen Theile von Südwest-Deutschland, namentlich im Königreich Württemberg, aber auch in Bayern Fuss gefasst und die althergebrachte bayerische Braumethode immer mehr und mehr zu verdrängen droht. d. Red.)

Das Danziger Jopenbier ist nach Helm[1]) vielleicht das substantiöseste aller Biere; es besitzt die Konsistenz eines dünnen Syrups, ist dunkelbraun, mässig mit Kohlensäure geschwängert, von angenehm süssem, wenig aromatischem Geschmack und schwach porterähnlichem Geruch. Das Bier von Fischer in Neufahrwasser hatte ein specifisches Gewicht von 1,208 und enthielt in 100 Theilen 46,2 Malzextrakt, 4,3 Alkohol, 49,5 Wasser. 100 Theile hinterliessen 1,5 Th. Asche, wovon 0,262 Th. Phosphorsäure waren (4mal so viel als im gewöhnlichen bayerischen Bier). Das Jopenbier ist schwächer gehopft als das bayerische. Es geht in grossen Mengen nach England (20,000—30,000 Achtel im Jahr) und steht dort als *double brown stout* im grossen Ansehen.

A. Vogel[2]) hat im Laufe des Winters 1864/65 den Phosphorsäuregehalt mehrerer Münchener Biere bestimmt und dabei folgende Resultate erhalten:

I. Winterbier (Spathenbräu) 6,8 Proc. Extrakt.
 100 Th. Extrakt enthalten 3,2 Th. Asche,
 100 „ Asche „ 28,3 „ Phosphorsäure,
 1 Liter Bier enthält 0,571 Grm. Phosphorsäure.

II. Winterbier (Pschorrbräu) 5,9 Proc. Extrakt.
 100 Th. Extrakt enthalten 3,5 Th. Asche,
 100 „ Asche „ 29,8 „ Phosphorsäure,
 1 Liter Bier enthält 0,673 Grm. Phosphorsäure.

III. Doppelbräu (Bock) 8,6 Proc. Extrakt.
 100 Th. Extrakt enthalten 3,5 Th. Asche,
 100 „ Asche „ 30 „ Phosphorsäure,
 1 Liter Bier enthält 0,903 Grm. Phosphorsäure.

Diese Zahlen stehen den von Keller in Pfälzer Bieren gefundenen sehr nahe, da nach dessen Versuchen in den Sommerbieren etwas mehr Phosphorsäure als in den Winterbieren enthalten war — sind aber etwas niedriger als die von W. Martius mitgetheilten, welcher

---

1) Helm, Archiv der Pharm., daraus in Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1865 p. 854.

2) A. Vogel, Deutsche illustr. Gewerbezeitung 1865 Nr. 11; Polyt. Centralbl. 1865 p. 687; Buchn. Repertor. XIV p. 344; Zeitschr. für analyt. Chemie 1865 IV p. 232.

in Erlanger Lagerbieren 0,987 Grm. Phosphorsäure per Liter gefunden hat.

M. Bayerl[1]) bestimmte die Zunahme der Säure im Biere bei freiem Luftzutritt. Verf. schreibt die saure Reaktion, die jedes Bier nach dem Austreiben der Kohlensäure zeigt, einem Gehalte an Milchsäure (doch wol hauptsächlich einem Gehalt an Bernsteinsäure d. Red.), bisweilen auch an Essigsäure zu. Es ergab sich das (vorauszusehende) Resultat, dass die Zunahme der Säure um so rascher erfolgt, je höher die Temperatur war.

Rauwez[2]) schlägt vor, zur Untersuchung eines Bieres auf seinen Gehalt an Aloe den in den Tonnen sich bildenden Absatz auf ein Filter zu spülen und nachher mit Alkohol zu behandeln. Der Auszug giebt alsdann beim Eindampfen bei Anwesenheit von Aloe einen aus diesem Körper bestehenden Rückstand. Auf diese Weise gelang es dem Verf., in einem sonst ausgezeichneten Bier Aloe nachzuweisen.

Bei Versuchen über die Zusammensetzung der Prager Biere hat Fr. Stolba[3]) die Beobachtung gemacht, dass die Asche einiger derselben mitunter sehr merkliche Quantitäten von *Kupfer* enthielt. Man wird sich darüber nicht wundern, wenn man berücksichtigt, dass das Bier in Prag grösstentheils in kupfernen Kesseln gebraut wird, welche der Würze eine grosse Oberfläche darbieten. Die sauer reagirende Würze löst das an der Oberfläche befindliche Kupferoxyd mit Leichtigkeit auf und auf diese Weise gelangt das Kupfer in das Bier, in welchem es vielleicht als phosphorsaures Kupferoxyd enthalten sein dürfte. Die aufgenommene Menge Kupferoxyd wird da am grössten sein, wo der Braukessel vor der Operation nicht sorgfältig gereinigt wird; allein selbst bei der grössten Reinlichkeit ist die Aufnahme von Kupferoxyd nicht zu vermeiden, da die der Oberfläche der Würze zunächst liegende heisse Kupferfläche in Folge ihrer abwechselnden Berührung mit der Luft und der sauer reagirenden Würze sich stetig oxydirt.

Die Maschinenfabrik von J. S. Schwalbe und Sohn[4]) in Chemnitz hat das Verdienst, den Exhaustor aus den Gasfabriken in die Brauereien eingeführt zu haben. Der Apparat bietet in der That das einfachste und wohlfeilste Mittel, um die Sudhäuser von den lästigen Wasserdämpfen zu befreien, und ersetzt die zu gleichem

---

1) M. Bayerl, Buchner's Repertor. XIV p. 349.

2) Rauwez, Journ. de chim. méd. (4) X p. 288; Polyt. Centralbl. 1865 p. 958; Chem. Centralbl. 1865 p. 192.

3) F. Stolba, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 111; Polyt. Centralbl. 1865 p. 958.

4) Bierbrauer 1865 Nr. 7; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1024.

Zweck oft angewendeten Schornsteine vollständig. Man ist im Stande, das Sudhaus vermittelst des Exhaustors vollkommen trocken zu erhalten. Die Exhaustoren werden in verschiedenen Grössen hergestellt und es kommen je nach der Grösse und Einrichtung des Brauhauses ein oder zwei derselben zur Anwendung. Der Exhaustor besteht aus einem cylindrischen Gehäuse, welches in der Wand (oder in einem Fenster) befestigt ist. In demselben befinden sich eigenthümlich construirte Flügel, welche (bei nur geringem Kraftaufwand) sich sehr schnell umdrehen und dadurch und in Folge der eigenthümlichen Stellung der Flügelschaufeln die verlangte Luftströmung von Innen nach Aussen hervorrufen. Es muss namentlich hervorgehoben werden, dass der Einfluss der äusseren Atmosphäre hierdurch völlig unschädlich gemacht wird, während sich solcher bei den Ventilationsschornsteinen oft sehr störend bemerklich macht.

Anstatt die Bierfässer mit schwarzem Pech zu dichten (welches Verfahren übrigens wesentlich zur Haltbarkeit des Bieres und zur Ertheilung eines in Bayern beliebten Nebengeschmackes beiträgt d. Red.) schlägt Vohl[1]) das Tränken der Fässer mit Paraffin, Dullo[2]) die Anwendung einer Fassglasur vor, bestehend aus einer Lösung von Colophonium, Schellack, Terpentin und Wachs in Weingeist, mit welcher das Innere der Fässer mittelst eines Pinsels (! dürfte eine schwierig auszuführende Arbeit sein d. Red.) bestrichen und der so entstandene Ueberzug dann noch mit einer Lösung von Schellack in Weingeist überstrichen wird.

Literatur.

1) A. Vogel (a. o. Professor in München), Die Bieruntersuchung. Eine Anleitung zur Werthbestimmung und Prüfung des Bieres nach den üblichsten Methoden. Berlin, F. Berggold 1866 (1865).

Der Verf. bespricht in dem vorliegenden Buche (auf 96 Seiten) die quantitative Bestimmung der normalen Bestandtheile des Bieres (nach der chemischen Methode, der hallymetrischen Probe, der specifischen Methode, der saccharometrischen und der optischen Bierprobe) und giebt Anleitung zu speciellen Untersuchungen (Bestimmung von Malzgummi und Malzzucker, des Zuckergehaltes, Aschengehaltes, der Phosphorsäure und des Stickstoffs), sowie zum Nachweis von Malz- und Hopfensurrogaten (ungemalztes Getreide, Kartoffeln, Zuckersyrup, Bitterstoffe und aromatische Substanzen, Pikrin-

1) Vohl, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 68; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 418.

2) Dullo, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 239; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 74; Polyt. Centralbl. 1865 p. 493; Polyt. Notizbl. 1865 p. 112.

säure, Kreide, Potasche, Soda, Schwefelsäure mit oder ohne Alaun, Fichtensprossen, Strychnin). — Als Anhang sind beigegeben Methoden zur Bestimmung des specifischen Gewichts (namentlich Beschreibung der Saccharometer von Kaiser und Balling), und Reduktionstabellen des spec. Gew. auf Saccharometerprocente, und des spec. Gew. des Weingeists auf Gewichtsprocente wasserfreien Alkohols.

2) C. J. N. Balling, Die Bierbrauerei. Dritte Auflage. Prag 1865. Fr. Tempsky.

Von Balling's vorzüglichem Werke über die Bierbereitung liegt nun die dritte vermehrte und verbesserte Auflage vor, die, so gut wie sie auch den praktischen Bedürfnissen entspricht, doch mitunter eine mangelhafte Benutzung der neueren Literatur, so wie einen Mangel an Kritik, die doch gerade bei einem Werke, welches von Praktikern zu Rathe gezogen wird, am Platze wäre, erkennen lässt.

3) Fr. J. Otto, Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe. Sechste Auflage. Braunschweig 1865. Fr. Vieweg u. Sohn.

Otto's berühmtes Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe, durch welches dem Emporblühen der deutschen Landwirthschaft mächtig Vorschub geleistet wurde, ist nun in neuer Auflage (die zum Theil zugleich des vierten Bandes erste Gruppe von P. Bolley's Handbuch der chem. Technologie bildet) erschienen. Es bedarf von unsrer Seite keiner Empfehlung mehr, seine Wege sind geebnet!

D. Spiritusbereitung.

K. Siemens[1]) (in Hohenheim) liess sich Verbesserungen an Destillationsapparaten patentiren. Dieselben bestehen theils in einigen Aenderungen der bisherigen Holzblasen mit Gussböden, theils in Aenderungen des Verfassers älteren Ring- oder Zellen-Dephlegmators, theils in einer wesentlichen Aenderung der französischen Rectificationssäule, dann aber auch in der Herstellung eines neuen Schnellbrennapparats mit continuirlicher Maischzuleitung und Destillation für concentrirte Kartoffelmaische, wie solche bei gewöhnlicher Einmaischung gewonnen wird. Die Vortheile, welche der Verf. durch diese Neuerungen erreicht hat, sind im Wesentlichen folgende: 1) Gussböden, die am Rande scharf zugespitzt sind, gewähren den Vortheil, dass man beim Schwinden des Holzes das Gefäss weiter zusammenziehen kann, als dies bei Holzböden zulässig ist. Durch ihre Anwendung ist es dem Verf. schon früher gelungen, dauerhafte Holzgefässe herzustellen und es möglich zu machen, zwei Maischblasen sammt Vorwärmer in einem gemeinschaftlichen Gefässe anzubringen.

1) K. Siemens, Württemberg. Wochenbl. für Land- und Forstwirthschaft 1865 Nr. 24; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 356; Gewerbeblatt für Hessen 1865 p. 258; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1351.

Jetzt hat er dieser Einrichtung eine weitere Vervollkommnung durch die Anwendung zweckmässigerer Verbindungsstücke gegeben. Sie gewähren nicht nur eine äusserst billige und solide Anfertigung der Apparate, sondern auch eine weit schnellere Entgeistung der Maische durch gleichmässige Vertheilung der Dampfwärme. 2) Die Aenderung der französischen Rectificationssäule, welche der Verf. auch bei seinen Rohspritapparaten anwendete, bewirkt eine vollständigere und raschere Entgeistung der zurücklaufenden Flüssigkeit, wodurch ein Lutterbehälter ganz entbehrlich wird, oder, im Falle eine Absonderung der Fuseltheile von der Schlempe verlangt werden sollte, diese leicht bewerkstelligt werden kann. 3) Vermeidet die Aenderung der Rectificationssäule ein Ansammeln des Phlegmas in diesem Theile des Apparats und lässt dadurch ein weit reineres Produkt gewinnen. Es findet dabei eine so scharfe Trennung der Alkoholtheile von dem Phlegma statt, dass bis zur Entgeistung der unteren Maischblase die Stärke des Destillats mit dem Anlauf nur unbedeutend differirt. 4) Der vollständige Rücklauf der schwächeren Flüssigkeit aus diesem Theile des Apparates macht es nicht, wie bei anderen Apparaten nöthig, die nach Beendigung eines Blasenabtriebs von dem zurückgebliebenen Fusel entstandene Verunreinigung durch die ersten Dämpfe der neuen Destillation wieder zu entfernen oder den Apparat zu reinigen. Man erlangt deshalb viel schneller ein reines Produkt und von diesem weit mehr. Die erlangte geringere Verunreinigung des Apparats gewährt namentlich bei seinen Feinspritapparaten die Möglichkeit, gegen 90 Proc. des Destillats als Feinsprit zu gewinnen, während bei den französischen kaum mehr als 60 Proc. davon gewonnen werden. 5) Macht die neue Einrichtung der Rectificationssäule den Ablauf des Destillats viel weniger abhängig von den Schwankungen der Dampfzuleitung, wie dies namentlich bei den in neuerer Zeit so gerühmten Savalle'schen Apparaten der Fall ist. Bei den Sieben, welche in der Destillationssäule des Savalle'schen Apparats die Abtheilungen bilden, kann durch eine ungleiche Dampfzuleitung sehr leicht ein plötzlicher Rücklauf der durch die Dampfspannung auf den Sieben zurückgehaltenen Flüssigkeit eintreten, weshalb man bei diesen Apparaten eigene Dampfregulatoren (Automaten) und eine Menge Luftröhren und Ventile findet. Eine ungleiche Dampfzuleitung bewirkt bei seinen Apparaten kaum mehr als einen stärkeren oder schwächeren Ablauf in der Menge des Destillats, auf die Stärke oder den Alkoholgehalt hat dieselbe einen höchst geringen Einfluss. Es ist dies für die Gewinnung eines hochgrädigen feinen Produkts um so wichtiger, je näher diese Hochgrädigkeit an den Grenzen der Möglichkeit liegt. Luftventile, die so leicht Verlust an Alkohol herbeiführen, befinden sich hier nur an den Blasen, um den Nachtheil einer zu kalten Füllung zu vermeiden. 6) Die Aenderung

des Verfassers älteren Ring- oder Zellen-Dephlegmators macht es möglich, für jede Grösse des Apparats auf einfache Weise die erforderliche Dephlegmirfläche herzustellen. Die Möglichkeit einer leichten vollständigen Reinigung wird durch die Aenderung nicht vermindert, im Gegentheil wird die Leistungsfähigkeit dadurch erhöht, dass der Nachtheil durch den Absatz an erdigen Theilen aus dem Wasser nicht so bald wie bei anderen Dephlegmatoren, namentlich an Pistorius'schen Becken eintritt. 7) Der Apparat gewährt wesentliche Vortheile durch das Verhüten unnöthiger Condensationen bereits verdampfter Alkoholtheile, wodurch eine bedeutende Ersparung an Brennmaterial erreicht wird. Als Beweis dieser Ersparung dient die geringe Menge von Wärme, welche zur Erzeugung eines hochgrädigen Produkts den Dämpfen bei der Dephlegmirung zu entziehen ist. Nach den angestellten Versuchen beträgt dieser Wasserverbrauch bei der Erzeugung eines 90grädigen Sprits direkt aus der Maische etwa das siebenfache der Destillatmenge. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass nicht direct kaltes Wasser zu Dephlegmirung verwendet wird, sondern nachdem dieses zuvor zur Abkühlung des Destillats gedient hat. Der Bedarf an Dephlegmirwasser wurde schon von Gall mit Recht als ein nothwendiges Uebel bei der Destillation bezeichnet, weil jeder Apparat, der viel Dephlegmirwasser braucht, oder viel heisses Wasser liefert, auch viel Brennmaterial bedarf. Die erlangte Ersparniss spricht deshalb am besten für die Zweckmässigkeit der Construktion, bei welcher der Unterschied des spec. Gewichts der Wasser- und Alkoholdämpfe die nöthige Berücksichtigung gefunden hat, was bei anderen derartigen Apparaten bis jetzt unbeachtet blieb. 8) Der Fortschritt, welcher durch die erlangte Möglichkeit einer continuirlichen Destillation concentrirter Kartoffelmaischen erreicht wurde, ist für jeden Sachverständigen einleuchtend. Die Einrichtung unterscheidet sich wesentlich von den bisherigen derartigen Apparaten, die nur für Melasse oder dünne Getreidemaische dienen konnten und wobei dennoch häufig Störungen und schnelle Abnahme ihrer Leistung durch Verstopfung oder nach und nach eintretende Verengung des Durchlaufs und dadurch verursachte unvollständige Berührung mit den Heizdämpfen vorkommen. Beide Mängel werden hier auf sehr einfache Weise verhütet.

Der Apparat besteht aus zwei Maischblasen, die in gleicher Höhe aufgestellt und durch eine vereinfachte Gall'sche „Wechselverbindung“ sowol mit dem Dampfkessel, als auch unter sich und mit der Destillationssäule in Verbindung zu setzen sind. Die Destillationssäule steht erhöht in der Mitte der beiden Blasen, über dieser Säule die Rectification und Dephlegmirung. Die Zuleitung der Maische erfolgt aus einem höher stehenden Reservoir und kann ganz sicher nach Belieben regulirt werden. Aus der Darstellungssäule fliesst die Maische

abwechselnd in die Blase rechts oder links, A oder B. Die Heizdämpfe werden zunächst in die aus der Destillationssäule bereits gefüllte Blase (angenommen A) geleitet und aus dieser in die sich nach und nach füllende B, aus welcher die Dämpfe durch die Destillationssäule zur Rectification und Dephlegmirung, sowie zur völligen Abkühlung gelangen. Bevor noch die zweite Blase B ganz gefüllt ist, wird die Maische in A völlig abgetrieben sein; man leitet nun die Wasserdämpfe statt nach A direct nach B und entleert die erstere, worauf dann die directe Verbindung der Destillationssäule mit der Blase A sowol für den Abfluss der Maische, als für den Eintritt des Dampfes hergestellt wird, während der Dampf aus B, statt in die Destillationssäule in die nunmehr zweite oder sich füllende Blase A zu leiten ist.

Die Vortheile eines solchen continuirlichen Apparats liegen in der ununterbrochenen Zuleitung gleich starker oder gleich alkoholreicher Dämpfe zur Rectification und Dephlegmirung, wodurch die Wirksamkeit dieser Vorrichtungen ununterbrochen fortdauert und bedeutend gesteigert wird. Es leuchtet dies ein, wenn wir berücksichtigen, dass wir bei unseren gewöhnlichen Brennapparaten mit dem Fortschreiten der Destillation immer alkoholärmere Dämpfe oder immer mehr Wasserdämpfe in den Theil des Apparates gelangen, der zur Abscheidung dieses Wassers durch Wärmeentziehung dienen soll; es werden diesen Theilen bei gleich bleibender Wärmeentziehung entweder anfangs zu viel oder am Schlusse der Destillation zu wenig Wärme entzogen oder Wassertheile durch Condensation abgeschieden. Hierdurch entsteht hauptsächlich die Differenz in der Stärke oder dem Alkoholgehalte des Destillats, nicht minder die Verschwendung an Brennmaterial durch unnöthige Condensationen und dadurch wiederholt nöthige Verdampfung. Dazu kommt noch die Schwächung oder Verminderung der Leistung dieser Theile des Apparats durch die Unterbrechung für jeden einzelnen Abtrieb. Es lässt sich daher nicht unpassend die Leistung eines continuirlichen Apparats einem gewöhnlichen Apparate gegenüber mit der Leistung eines Courierzugs auf den Eisenbahnen einem „Bummelzuge“ gegenüber vergleichen; bei diesem, wie bei den gewöhnlichen Apparaten, wird viel zu viel Zeit mit Aufhalten und Wiederbeginnen des Laufs verschwendet. Der hier beschriebene Apparat ist bis jetzt nur im kleineren Maasstabe ausgeführt, wodurch sich die Brauchbarkeit seiner Einrichtung erwiesen hat. Die Leistungen, welche der Apparat bei der Ausführung im Grossen verspricht, werden denselben für bedeutende Brennereianlagen ganz besonders geeignet machen. Er ist verhältnissmässig sehr billig herzustellen, da nicht nur die Blasen von Holz mit Gussböden, sondern auch die Destillationssäule zum Theil aus diesem Material dauerhaft herzustellen sind. Die Möglichkeit, diesen Apparat in allen den Theilen,

welche ein bedeutendes Gewicht in Anspruch nehmen und durch die Berührung mit der sauren Maische eine starke Abnutzung erleiden, von Holz und Guss dauerhaft herzustellen, wird denselben für grössere Melassebrennereien, die so sehr über die schnelle Abnutzung des Kupfers zu klagen haben, um so mehr empfehlen, als hier alle Metalltheile an den Blasen und der Destillationssäule weit billiger und dauerhafter von Messing, als von Kupfer, anzufertigen sind.

Wie die Erfahrung gezeigt hat, lässt sich für 900 Thaler (= 3375 Frcs.) ein completter Destillirapparat für periodische Füllung solid herstellen, mit welchem binnen 12 bis 14 Stunden 50 Hektoliter Maische abzutreiben sind und ein Rohsprit von 90 Proc. Tralles gewonnen wird. Es ist anzunehmen, dass dieselben Theile, die hier zur Rectification und Dephlegmirung, sowie zur völligen Abkühlung dienen, bei einer continuirlichen Destillation das Doppelte leisten würden. Ferner konnte durch die zweckmässigere Construktion der Destillationssäule und Dephlegmirung für 4000 Thlr. (= 15,000 Frcs.) ein grösserer Feinspritapparat gefertigt werden, mit welchem stündlich 1,5 Hektoliter Feinsprit bis zu 95 Proc. Tralles zu gewinnen stehen.

Thénard und de Dampierre [1]) erstatten der *Société d'encouragement* einen sehr günstig lautenden Bericht über die Erfahrungen, die man mit dem im vorigen Berichte [2]) beschriebenen Macerirapparat von Petit und Roberts gemacht. Der *Moniteur scientifique* [3]) bringt eine ausführliche Schilderung der Weindestillation im französischen Departement *de l'Hérault.*

Boutin [4]) empfiehlt die Früchte der (aus China stammenden) Mahonia, die der Traube sehr ähnlich sind, auf Alkohol zu verarbeiten. Schnepp [5]) empfiehlt gegohrene Eselsmilch unter dem Namen Galazyme gegen katarrhalische Affectionen etc.

Fritzsche [6]) beschreibt eine Neuerung in der Branntweindestillation zum Zwecke der Entfuselung (die sich im Wesentlichen auf Breton [7]) stützt, d. Red.). Die Neuerung besteht im Durchleiten der Spiritusdämpfe durch fettes Oel (Baumöl oder Rüböl), das jedoch nicht zuvor mit Schwefelsäure gereinigt worden sein darf. Bei

---

1) Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 460—467.
2) Jahresbericht 1864 p. 469.
3) Monit. scientif. 1865 p. 953—957.
4) Boutin, Monit. scientif. 1865 p. 31.
5) Schnepp, Monit. scientif. 1865 p. 548.
6) Fritzsche, Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften 1865 p. 228; Dingl. Journ. CLXXVI p. 245; Polyt. Centralbl. 1865 p. 959; Polyt. Notizbl. 1865 p. 144; Hess. Gewerbebl. 1865 p. 278; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 188.
7) Jahresbericht 1858 p. 362; 1859 p. 402; 1862 p. 499.

diesem Verfahren führt man die in der Brennblase sich bildenden Spiritusdämpfe durch einen kleinen Behälter, welcher zu einem Drittel mit Oel angefüllt ist. Dieses hält alles Fuselöl zurück, zu dem es eine grössere Verwandtschaft hat als der Spiritus. Ebenso destillirt das Wasser nicht über, da die Temperatur in dem zweiten Behälter den Siedepunkt des Wassers nicht erreicht. Der Genannte hat ferner eines im Kleinen angestellten Versuchs Erwähnung gethan, bei welchem 200 Kubikcentim. 96procentiger Alkohol mit 100 Kubikcentim. reinem Fuselöl destillirt worden waren. Das Destillat ergab einen Alkohol von 91 Proc., also bei der Menge des angewendeten Fuselöls ein immerhin günstiges Resultat.

Nach Bugowski[1]) finden für das Entfuseln des Alkoholdampfes *mittelst Holzkohle* folgende Regeln Anwendung: a) 1 Vol. Holzkohle entfuselt 1 Vol. Alkohol; durch Glühen der Kohle findet vollständige Wiederbelebung derselben statt; b) je langsamer der Alkoholdampf durch die Kohle geht, desto vollständiger ist die Entfuselung; c) die geeignetsten Dimensionen der Kohlencylinder sind 5 Meter Höhe und 2,5 Meter Durchmesser.

Ueber Nachweis von Holzgeist im Weingeist (eine Verunreinigung, die nur in England, nie in Deutschland vorkommen kann) hat J. Reynolds[2]) Mittheilung gemacht. Ein mit Holzgeist versetzter Spiritus, wie er jetzt vielfach Verwendung findet, so in England als „*methylated spirit*" einen Handelsartikel bildet und aus 10 Proc. Holzgeist und 90 Proc. Weingeist besteht, ist durch seinen unangenehmen Geschmack und Geruch ausgezeichnet. In einem solchen Alkoholgemisch kann der Holzgeist durch den Geruch leicht erkannt werden, jedoch nicht, wenn er, wie z. B. zur Bereitung von stark riechenden Essenzen und Tinkturen, mit verschiedenen ätherischen Oelen u. s. w. versetzt worden ist. Der Verf., der sich mit Studien über den Holzgeist und dessen Nachweisung beschäftigt hat, hält in diesem Falle die Probe Ure's, wonach die fragliche Flüssigkeit mit gepulvertem Kalihydrat versetzt und durch die Braunfärbung der Flüssigkeit nach Verlauf von etwa einer halben Stunde die Gegenwart des Holzgeistes erkannt wird, nicht für ausreichend, sondern schlägt folgendes Verfahren vor. Eine kleine Quantität des zu untersuchenden Spiritus bringt man in eine tubulirte Retorte und destillirt in einen kalt gehaltenen Reagenscylinder. Zu dem Destillate fügt man darauf 2

---

1) Bugowski, Annal. du Génie civil 1865 Juillet p. 469; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 244.

2) J. Reynolds, Pharmaceutic. Journ. Vol. V Nr. 6 p. 272; Zeitschrift für analyt. Chemie 1864 p. 504; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 325; Polyt. Notizbl. 1865 p. 235; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 279.

oder 3 Tropfen einer sehr verdünnten Quecksilberchloridlösung und endlich Kalilauge im Ueberschuss. (J. Tuck[1]) wendet anstatt des Quecksilberchlorids Quecksilberjodid an.) Nach gehörigem Umschütteln beobachtet man, ob sich das gefällte Quecksilberoxyd beim Erwärmen auflöst. Ist diess nicht der Fall, so ist auch kein Holzgeist zugegen, entsteht indessen vollständige Lösung, so wird die erwärmte Mischung in 2 Theile gebracht und der eine Theil mit Essigsäure versetzt, wodurch ein dickflockiger, gelblichweisser Niederschlag entstehen muss; den anderen Theil erhitzt man zum Kochen und erkennt an der Bildung des dem vorigen ähnlichen Niederschlages ebenfalls die Gegenwart von Holzgeist. Bei Anwendung dieser Methode räth der Verf., vorsichtig zu verfahren und nicht zu viel von der Quecksilbersalzlösung hinzuzufügen, indem sonst eine unlösliche Verbindung erhalten werden könnte und somit auch ein negatives Resultat. J. T. Miller[2]) giebt einer Methode den Vorzug, die sich auf die Verschiedenheit der Oxydationsprodukte gründet, welche Aethyl- und Methylalkohol unter gewissen Umständen liefert. Die grosse Menge Ameisensäure, die Holzgeist beim Behandeln mit Kalibichromat und Schwefelsäure liefert, gestatte die Anwesenheit des Holzgeistes im Alkohol zu erkennen. Die Ameisensäure wird mit salpetersaurem Silberoxyd nachgewiesen. H. N. Draper[3]) hat bei der Prüfung die Miller'sche Probe sehr brauchbar gefunden.

C. Stammer[4]) beschreibt einen Fehler bei der Spiritusablieferung nach dem Volumen, die allgemein in der Art geschieht, dass die geaichten Fässer in der Brennerei spundvoll gefüllt werden, und dass von dem durch die Aichung gegebenen Rauminhalt in Quarten diejenige Menge in Abzug gebracht wird, welche bei der Ablieferung erforderlich ist, um das meist nicht mehr spundvolle Fass wieder ganz zu füllen. Diese Menge wird dann von dem Aichungsraum als „Maassmanco" oder „Auffüllung" abgezogen, der Rest mit der ermittelten und nach der Temperatur korrigirten Spiritusstärke — den Graden — multiplicirt und so die bei der Berechnung des Preises zu Grunde liegende Zahl, die Quartprocente, erlangt. Verf. sieht einstweilen von den Fehlern, welche die Aichung der Fässer und die Einrichtung der Alkoholometer betreffen, ab, obwol sie ebenfalls meist

1) J. Tuck, Pharm. Journal Vol. VI p. 215 und 218; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 240.

2) J. T. Miller, Pharm. Journ. Vol. VI p. 534; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 240.

3) H. N. Draper, Pharm. Journ. Vol. VI p. 641; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 241.

4) C. Stammer, Schles. landwirthschaftl. Zeit. vom 9. März 1865; Polyt. Centralbl. 1865 p. 937.

zum Nachtheil des Producenten führen, und beschäftigt sich nur mit dem erwähnten Manco, der am Orte der Ablieferung meist nothwendig werdenden Auffüllung. Es bedingt diese nämlich in den gewöhnlicheren Fällen, d. h. alle Mal, wenn die Ablieferung in die kältere Jahreszeit fällt und unterhalb der Normaltemperatur von $12^4/_9{}^0$ R. geschieht, eine zum Nachtheile des Abliefernden und zu Gunsten des Käufers zu niedrige Berechnung der gelieferten, wirklich vorhandenen Quartprocente. Der Spiritus zieht sich beim Abkühlen zusammen und nimmt also bei allen Temperaturen unter $12^4/_9{}^0$ ein geringeres Volumen ein, als er eigentlich für diese Normalbeschaffenheit haben sollte. Er wird dabei zugleich specifisch schwerer, und es ist eine allgemein verbreitete, aber irrthümliche Ansicht, dass die üblichen Reduktionstabellen diesen Veränderungen vollkommen Rechnung tragen und die richtige Berechnung auf den Normalzustand ermöglichen. Die Tabellen reduciren vielmehr ganz allein die scheinbare Spiritusstärke auf die wirkliche und lassen das veränderte Volumen ganz unberührt. Wenn der kälter und an Volumen geringer gewordene Spiritus dabei gleichzeitig (scheinbar) stärker, gehaltreicher würde, so könnte eine derartige gleichzeitige Ausgleichung, d. h. aber ohne die jetzige Reduktion der Stärke. allenfalls denkbar sein, allein es erscheint der in seinem Volumen verringerte Spiritus am Aräometer zugleich gehaltärmer, und es muss sein wahrer Gehalt durchaus erst nach den Tabellen ermittelt werden. Diese Tabellen sind nun so construirt, dass sie den Gehalt des Spiritus anzeigen, welchen er nach dem Erwärmen (resp. bei höherer Temperatur nach dem Erkalten) auf $12^4/_9{}^0$ zeigen würde. Es gilt also dieser höhere Gehalt bei der niederen Temperatur zugleich von einem heisseren Volumen und nicht von dem bei derselben abgelesenen.

Der Verf. sucht durch einige Beispiele das Gesagte zu verdeutlichen. Ein Fass enthält 500 Quart, es sei bei der Normaltemperatur spundvoll gefüllt und der darin enthaltene Spiritus zeige 80 Proc.; das Fass ergiebt, in diesem Zustande abgeliefert, 80 . 500 = 40,000 Quartprocente. Man lasse nun das Fass auf die Kellertemperatur, z. B. auf 7^0 R., abkühlen und öffne es wieder. Man wird nun finden, dass es nicht mehr spundvoll ist, sondern dass zu seiner Auffüllung 3 Quart erforderlich sind. Die scheinbare Stärke ist nunmehr 78,0 Proc., oder nach der Reduktion auf die Normaltemperatur, wie diess nicht anders sein kann, 80 Proc. In diesem Zustande abgeliefert, wird sich die Ablieferungsrechnung stellen auf

500 Quart,
3 Quart Manco,
497 Quart Mal 80 Proc. = 39,760 Quartprocent

mit einem Minus zum Nachtheil des Producenten von 240 Quartprocenten.

Denkt man sich dasselbe Fass Spiritus auf 0° abgekühlt, so wird sich sein Inhalt auf 493 Quart zusammengezogen haben und zu seiner Auffüllung 7 Quart erfordern. Die Stärke beträgt nunmehr scheinbar 75,3 Proc. oder in Folge der Reduktion nach wie vor 80 Proc. Die Ablieferungsrechnung stellt sich somit auf

500 Quart,
 7 Quart Manco,

493 Quart Mal 80 Proc. = 39,440 Quartprocente,
mithin mit einem Minus zum Schaden des Producenten von 560 Quartprocenten oder 1,4 Proc. der wirklich gelieferten Menge.

Setzt man endlich den Fall, dass der Spiritus bei — 7° abgeliefert werde, was bei kalten Wintern, wie 1864/65, wol häufig genug vorkommen dürfte, so würden sich die 500 Quart auf 489 Quart zusammenziehen; die Stärke ist nunmehr 72,8 Proc. oder nach der Reduktion 80 Proc. Die Rechnung ist dann folgende:

500 Quart,
 11 Quart Manco,

489 Quart Mal 80 Proc. = 39,120 Quartprocente,
entsprechend einem Minus von 880 Quartprocenten oder 2,2 Proc. der wirklich gelieferten Menge.

Diese dem Producenten stets in Abzug gebrachten Quantitäten erhält aber der Abnehmer unzweifelhaft; denn Niemand wird bestreiten, dass die genannten verringerten Spiritusvolumen beim Wiedererwärmen auf $12^4/_9$° R. wieder den ursprünglichen und dieser Temperatur zukommenden Raum von 500 Quart einnehmen werden. Natürlich ist hierbei von einer etwaigen Schwindung der Masse durch Verdunstung oder Undichtheit abgesehen und nur die Raumveränderung durch Temperaturerniedrigung in Rechnung gebracht, die immer und ohne Ausnahme bei den genannten Wärmedifferenzen eintritt. Man pflegt von Seiten der Käufer hiergegen einzuwenden, dass ja auch bei höherer Temperatur die Sache sich umgekehrt verhalte und die Veränderung des Volumens dann zum Nutzen des Lieferanten stattfinde. Dagegen sei nur erwidert, dass die Fälle, wo Brennereien ihren Spiritus mit einer Temperatur von über $12^4/_9$° R. zur Ablieferung bringen, doch zu den seltensten zu rechnen sein dürften, welche gegen die Ablieferungen bei sehr niedriger Temperatur gar nicht ins Gewicht fallen, und dass also von einer Ausgleichung des Irrthums in dieser Weise nicht die Rede sein kann. Nimmt man allein den Fall als den durchschnittlichen an, wo die Fässer bei einer Kellertemperatur von 7° R. spundvoll gefüllt und bei dieser Temperatur auch abgeliefert würden. Innerhalb der gewöhnlich zwischen Füllung und Ablieferung verlaufenden Zeit findet eine nennenswerthe Verdunstung in dichten Fässern kaum

statt, und es werden also die Fässer auch — bei unverändert gebliebener Temperatur — voll bleiben. Ein Maassmanco wird also in diesem Mittelfall nicht in Abzug kommen und es werden von dem Producenten die vollen 40,000 Quartprocente berechnet werden. Allein auch in diesem Fall ist der Producent um 240 Quartprocente benachtheiligt. Denn wenn der Spiritus von 7^0 und scheinbar 78 Proc. auf die Normaltemperatur erwärmt würde, so würde er bei derselben nicht nur die 80 Proc. zeigen, welche auch zur Rechnung gezogen werden, sondern er würde sich zugleich so weit ausdehnen, dass 3 Quart 80procentiger Spiritus aus dem vollen Fasse überlaufen müssten, die also vorhanden waren und nicht in Rechnung gezogen wurden. Denn es gelten ja die korrigirten Procente von dem Volumen, welches der Spiritus, auf $12^4/_9{}^0$ erwärmt, einnehmen würde, und nicht von dem, welches er bei der abweichenden Temperatur hat, während irrthümlicherweise bei allen Rechnungen nur das letztere berücksichtigt zu werden pflegt.

Wie kann nun einem solchen unrichtigen Verfahren vorgebeugt werden? Auf zweierlei Weise: entweder durch Reduktion des scheinbaren auf das wirkliche Volumen oder durch Ablieferung des Spiritus nach dem Gewicht und Berechnung desselben auf Volumen. Die erstere Weise fügt einfach der bisherigen ganz einseitigen Correction der Stärke auch die nicht minder wichtige, ja nothwendige Ergänzung der Correction des Volumens hinzu und kann mit Hilfe der Tabelle V „zur Bestimmung des wahren Volumens geistiger Flüssigkeiten von verschiedener Stärke bei verschiedenen Wärmegraden“ in der kürzlich erschienenen dritten Auflage der Alkoholometer-Tabellen von B r i x sehr leicht geschehen. Es wird nämlich, nachdem die wahre Spiritusstärke gefunden und die Temperatur des Spiritus in den Fässern ermittelt worden ist, das vorhandene Volumen (Aichung minus Auffüllung) mit der in genannter Tabelle für diese beiden Fälle aufgestellten Zahl multiplicirt und so das wirklich in Berechnung zu ziehende Volumen leicht und genau gefunden, ohne dass Käufer oder Verkäufer trotzdem dabei zu Schaden kommen könnten. Indessen dürfte ein solches Verfahren, so rationell es ist, nicht leicht allgemeinere Aufnahme erlangen, weil dabei zweimalige Correction und eine Multiplikation mit einer Zahl mit vier Decimalstellen vorkommt, auch leicht Unsicherheiten und mithin Differenzen entstehen können.

Viel einfacher und in jeder Weise zu empfehlen ist die A b l i e f e r u n g n a c h d e m G e w i c h t (!). Man hat dann nur die Stärke wie gewöhnlich zu bestimmen und das Nettogewicht der beliebig vollen Fässer zu ermitteln und dieses Nettogewicht nach Tabelle VII obiger Tabellensammlung auf den usancemässig zur Berechnung nothwendigen Quartinhalt zu reduciren, um stets das Richtige zu finden. Eine

Aichung der Fässer ist dann nicht mehr nothwendig und die wenig veränderliche Tara kann leicht und je nach Bedürfniss controlirt werden. Nach dieser Weise würde man finden, dass das bei obigem Beispiele angenommene Fass von 500 Quart bei der Normaltemperatur 987 Pfd. netto wöge, entsprechend nach jener Tabelle 500 Quart; ebenso würde das Fass — da ja nichts verloren ging — bei allen übrigen Temperaturen von +7°, 0° und —7° ebenfalls 987 Pfd. wiegen, und mithin, da die Stärke sich stets auf 80 Proc. ergiebt, in allen Fällen nach Tabelle VII 500 Quart, mithin 40,000 Quartprocente zur Berechnung geben. —

G. Leuchs[1]) (in Nürnberg) stellte Untersuchungen an über die Nahrungsmittel der Hefe und deren relativen Werth (wobei es zweifelhaft bleibt, ob der Verf. auf Pasteur und Berthelot's Arbeiten[2]) fusst oder nicht, d. Red.). Die zum Leben der Hefe nothwendigen Umstände sind besonders eine bestimmte Temperatur, Luftzutritt, ein bestimmter Wassergehalt und das Vorhandensein von Zucker oder von Stoffen, die in Zucker übergehen können, endlich die Gegenwart in Zersetzung begriffener eiweissartiger Körper. Von diesen Umständen ist namentlich die günstigste Temperatur gut erforscht und auch über Luftzutritt und den zum Leben der Hefe nothwendigen Wassergehalt ist man im Allgemeinen gut unterrichtet, so dass sich der Verf. darauf beschränkt, blos die letztgenannten beiden Bedingungen einigen Versuchen zu unterwerfen. Dagegen ist man im Unklaren, welche von den stickstofffreien Körpern der Hefe vorzugsweise zur Nahrung dienen, in welchem Zustand der in Zersetzung begriffene eiweissartige Körper befindlich sein muss, ob auch andere Eiweissstoffe der Hefe zur Nahrung dienen können, oder ob die Hefe auch durch die sich bei der Gährung aus Zucker und Eiweiss bildenden Produkte (Kohlensäure, Ammoniak, Milchsäure etc.) ernährt werden kann. Die Versuche, die der Verf. über diese Fragen angestellt hat, wurden sämmtlich unter gleichen Umständen in Bezug auf Dauer und Temperatur ausgeführt. Zur Bestimmung der gebildeten Hefe verfuhr der Verf. so, dass er den Alkohol bestimmte (nach welcher Methode? d. Red.), der durch die fragliche Quantität Hefe aus einer Normalzuckerlösung gebildet wurde. Diese Methode lag der Beobachtung zu Grunde, dass eine kleine Menge Hefe, zu einer wässerigen Lösung einer grösseren Menge Krümelzucker gesetzt, bei kurzer Versuchsdauer um so mehr Alkohol bildet, je mehr Hefe zugegen ist. 0,50 Th. frische Hefe erzeugten in einer Zuckerlösung von 15 Th. Krümelzucker in

1) G. Leuchs, Journ. für prakt. Chemie XCIII p. 399; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 156; Chem. Centralbl. 1865 p. 389.
2) Jahresbericht 1859 p. 411; 1864 p. 432.

100 Th. Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen Milchsäure nach 60 Stunden 0,75 Proc. Alkohol, 1 Th. derselben Hefe 1,4 Proc. und 2 Th. 2,7 Proc. Alkohol.

Die Nothwendigkeit des freien Luftzutritts zum Gedeihen der Hefe fand der Verf. bestätigt, als er zwei gleiche zuckerige Flüssigkeiten, die eine in einem hohen Gefässe, die andere in einer flachen Schaale mit Hefe versetzte. Es hatte sich in letzterer fast 40 Proc. Hefe mehr erzeugt als in ersterem, das der Luft einen blos beschränkten Zutritt bot.

Die richtige Concentration der Flüssigkeit, in welcher die Hefe leben soll, ist deshalb von grosser Wichtigkeit, weil entweder, wenn dieselbe zu verdünnt ist, der Inhalt der Hefenzellen in das Wasser austreten würde oder im umgekehrten Falle, die zu concentrirte äussere Flüssigkeit dem Inhalte der Zellen Wasser entzünden würde. Der Verf. hat darüber mehrfache Versuche angestellt, die ihn zu dem Resultate führten, dass eine Quantität von 12—15 Th. Zucker auf 100 Th. Wasser das richtigste Verhältniss ist, was ohne Schaden für die Hefenausbeute weder nach der einen noch der anderen Seite überschritten werden kann.

In Bezug auf den relativen Werth stickstoffhaltiger Körper zur Hefegewinnung erhielt der Verf. folgende Resultate: Ein Zusatz von Leim (8 Th.), frischem Hühnereiweiss (6 Th.) und gesäuertem Kleber (4 Th.) zu 5 Th. Krümelzucker, 4 Th. Dextrin und 4 Th. Stärke schadet der Entwickelung der Hefe. Am unbrauchbarsten ist der Leim, während die mit Hühnereiweiss oder gesäuertem Kleber versetzten Portionen eine etwas grössere Ausbeute zeigten. Ebenso zeigte es sich, dass Weizenmehl nicht vortheilhaft ist, die Ausbeute an Hefe verringert sich um so mehr, je weniger Zucker im Verhältnisse zum Mehle vorhanden war. Dieses Resultat, welches mit der raschen Hefevermehrung beim Kneten des Mehlteigs in Widerspruch zu stehen scheint, wurde wahrscheinlich dadurch herbeigeführt, dass das Mehl in Folge seines Gehaltes an klebenden Substanzen die Hefe mit sich zu Boden führt und dadurch der Einwirkung von Luft entzieht.

Frischer ausgeschiedener Kleber liess weder einen Vortheil noch einen Nachtheil auf das Wachsthum der Hefe beobachten. Dagegen gab eingemaischtes Weizenmehl (15 Th.) mit Wasser (100 Th.) und Hefe (1 Th.) und einem Zusatze von 2 Tropfen Milchsäure nach Beendigung des unter gleichen Umständen mit allen übrigen ausgeführten Versuchen 1,6 Th. Hefe, in einem flachen Gefässe sogar 2,8 Th. Hefe. Sehr gute Resultate lieferte auch Zusatz von Malz zu einem Gemische von Krümelzucker, Stärke, Hefe und etwas Milchsäure, selbst bei Anwendung von wenig Zucker. Ebenso bewirkte Sauerteig ein günstiges Ergebniss.

Ammoniakverbindungen befördern vor allen stickstoffhaltigen Körpern das Wachsthum der Hefe. Es wurde zu den Versuchen eine Flüssigkeit angewandt, die man erhält, wenn man Knochen mit Salzsäure übergiesst. Ein Zusatz von 3 Th. dieser mit Milchsäure versetzten Salzlösung zu 100 Th. Wasser, 5 Th. Krümelzucker, 4 Th. Stärke, 4 Th. Dextrin und 1 Th. Hefe gab 3,0 Th. Hefe.

Unter den stickstofffreien Körpern zeigte der Rohrzucker den geringsten relativen Werth zur Hefegewinnung, indem sich in einer Lösung desselben mit sauer gewordenem Kleber und mit Hefe letztere verringerte. Aber auch Dextrin und Kleister gaben insofern ungünstige Resultate, als mit diesen Stoffen keine Zunahme der Hefe beobachtet werden konnte. Besser als die vorhergehenden Stoffe wirkte der Krümelzucker; aus 1 Th. Hefe erhielt man 1,3 Th. Rohrzucker mit Dextrin und Stärkezucker mit Dextrin gab schlechte Resultate. Am besten wirkte Stärkezucker zugleich mit Stärkemehl angewandt. Aus 1 Th. Hefe 1,6 Th.

Das interessante Ergebniss mit den Ammoniaksalzen veranlasste den Verf. noch weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, indem er Salzflüssigkeiten, denen die Verhältnisse in den Aschenbestandtheilen der Hefe zu Grunde lagen, mit soviel Stickstoff in der Form von Ammoniak vermischte, als die Hefe im Verhältnisse zu ihren unorganischen Stoffen enthält. Mit diesen Nährflüssigkeiten wurden ganz ausgezeichnete Resultate erlangt. Die Mengenverhältnisse dieser Versuche waren folgende: Zu 100 Th. Wasser 12 Th. Krümelzucker, 3 Th. Stärke als Kleister und 1 Th. Hefe. Hierzu kommen in verschiedenen Versuchen variirende Mengen obiger Salze. Hierbei zeigte sich, dass ein Zusatz von 0,16—0,25 Th. Salz zu obigem Verhältnisse die günstigste Ausbeute von 6,2 Th. Hefe bietet, während ein Minder oder Mehr der Salze über dieses Verhältniss minder günstige Resultate darbietet. Zur Vergleichung der beiden stickstoffhaltigen Nahrungsmittel der Ammoniaksalze und des Malzes, welche unzweifelhaft am wirksamsten sind, stellte der Verf. schliesslich folgende Versuche an: Ein Absud von 1 Th. Hopfen in 40 Th. Wasser wurde zu 150 Th. mittels 600 Th. Wasser bei 60° eingemaischtem Malzschrot gebracht und die geklärte Zuckerlösung auf 20° abkühlen gelassen. Dann liess man sie mit 10 Th. Hefe 60 Stunden lang gähren, sammelte Ober- und Unterhefe und wog dieselben. Man erhielt 40 Th. frischer Hefe. Mit der Normalzuckerlösung wie gewöhnlich geprüft, entsprachen diese 40 Th. gewogene Hefe ziemlich genau 40 Th. berechneter Hefe.

30 Th. Stärke wurden mit 100 Th. Wasser zu Kleister gekocht, 120 Th. Krümelzucker, 10 Th. Hefe und 1,6 Th. phosphorsaure Ammoniaksalze zugegeben. Man erhielt durch Wägung blos 25 Th. Hefe, aber diese 25 Th. erwiesen sich bei ihrer Prüfung mit der Normal-

zuckerlösung als gleichwerthig mit 60 Th., d. h. die durch phosphorsaure Ammoniaksalze erhaltene Hefenausbeute ist dem Gewicht nach geringer als die durch Malz erhaltene, kann indess nichtsdestoweniger ungefähr ein halbmal so viel Zucker in Alkohol umwandeln und besitzt daher ungefähr 50 Proc. mehr Werth. Wahrscheinlich beruht dieser Unterschied auf der grösseren Reinheit derselben, die man auch schon aus der helleren Farbe und dem geringeren spec. Gewichte schliessen kann. Weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand behält sich der Verf. vor.

Berthelot[1]) machte Mittheilungen über die calorischen Erscheinungen bei der Alkoholgährung. Die Substanzen, deren Zersetzung mit Wärmeentwickelung begleitet ist, gehören zwei verschiedenen Klassen an, je nachdem bei der Bildung dieser Körper positive oder negative Arbeit geleistet worden ist (eine Entwickelung oder Absorption von Wärme stattgefunden hat). Die Existenz von Substanzen der *ersteren* Kategorie hat an sich nichts Ueberraschendes, aber es lassen sich schwer positive Beispiele dafür anführen. Indess meint der Verf., dass verschiedene Verbindungen, welche sich von der Salpetersäure ableiten, z. B. die Pikrinsäure etc., hierher gehören. Ohne specielle Hypothesen hierüber aufzustellen, kann man doch annehmen, dass die im Augenblicke der Zersetzung entwickelte Wärme hauptsächlich einer inneren Verbrennung zuzuschreiben ist, d. h. der Verbindung des Sauerstoffs, welcher von der Salpetersäure stammt, mit dem Wasserstoff und Kohlenstoff, welche von den nitrirten Körpern herrühren. Die Constitution der explosiven Verbindungen dieser Art zeigt in der That nichts Exceptionelles. Anders sei es jedoch mit den Verbindungen der *zweiten* Art, d. i. mit denjenigen, welche in Folge einer Absorption von Wärme entstehen, z. B. Stickoxyd, unterchlorige Säure, Chlorstickstoff u. s. w. (die bei der Zersetzung in ihre Elemente zerfallen), und ferner Wasserstoffsuperoxyd, Ameisensäure u. s. w. (welche sich in die Verbindungen zerlegen, aus denen sie entstanden sind, oder doch in solche, welche mit diesen in chemischer Beziehung äquivalent sind). In der Mehrzahl der Fälle tritt die Bildung solcher Körper ein, indem gleichzeitig complementäre Verbindungen (Wasser, ein alkalisches Chlorür, Chlorwasserstoffsäure, schwefelsaurer Baryt u. s. w.) entstehen, welche fähig sind, in dem Augenblicke, wo jene Körper entstehen, die Arbeit, d. h. die zur Constitution der explosiven Verbindungen nöthige Wärme zu liefern. Die Dissociation der Körper dieser Kategorie rührt nicht von einer inneren Verbrennung her, es ist ein davon ganz verschiedener Vorgang.

---

1) Berthelot, Compt. rend. LX p. 29, Chem. Centralblatt 1865 p. 425.

Es handelt sich nun darum, zu wissen, ob die Zuckerarten zur ersten oder zweiten Kategorie gehören. Die Beantwortung dieser Frage hängt von der Art und Weise ab, wie die Zuckerarten aus ihren Elementen entstehen, unabhängig von anderen Reaktionen, welche dabei nebenher verlaufen können. Man kann sich darüber verschiedene Vorstellungen machen, je nachdem man die Elemente verschieden gruppirt. Geht man von 1 Aeq. = 180 Grm. Glykose, $C_{12}H_{12}O_{12}$, aus, so hat man die Gruppirung der Elemente:

		Verbrennungswärme [1]).
Kohlenstoff und Wasser	$C_{12} + H_{12}O_{12}$	576 Wärmeeinheiten.
Kohlensäure und Sumpfgas	$3C_2O_4 + 3C_2H_4$	630 „
Kohlensäure und Alkohol	$2C_2O_4 + 2C_4H_6O_2$	652 „
Kohlenoxyd und Wasserstoff	$6C_2O_2 + 6H_2$	804 „
Ameisensäure und Wasserstoff	$6C_2H_2O_4 + 6H_2 - 6H_2O_2$	980 „

Nach Arbeiten von Dubrunfaut über die bei der Alkoholgährung entwickelte Wärme und nach anderen von Favre und Silbermann über die Verbrennung des Alkohols, berechnet der Verf., dass die Verbrennungswärme des Zuckers ungefähr 726 Wärmeeinheiten beträgt. Es handelt sich nun darum, zu wissen, ob der Zucker aus der Association von Kohlenstoff mit den Elementen des Wassers, oder aus der Association der Elemente des Alkohols mit denen der Kohlensäure entsteht, in welchen Fällen die Alkoholgährung vergleichbar sein würde mit der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und der Ameisensäure. Allein der Zucker kann auch durch Association des Wasserstoffs mit den Elementen des Kohlenoxyds oder der Ameisensäure entstehen und dies Letztere erscheint dem Verf. wahrscheinlicher, weil er der Meinung ist, dass die Einwirkung des Lichts bei der vegetabilischen Respiration gleichzeitig in einer Zersetzung der Kohlensäure und des Wassers besteht. Wenn dem so ist, so würde die Alkoholgährung eine wirkliche Verbrennung sein, indem sich die Kohlensäure in Folge einer inneren Reaktion entwickelt, was mit der Oxydation des Kohlenstoffs durch freien Sauerstoff zu vergleichen ist. Die Menge der Wärme, welche bei der Bildung der Kohlensäure auf Kosten des im Zucker enthaltenen Kohlenstoffs und Sauerstoffs entwickelt wird, ist ungefähr $^2/_5$ derjenigen Menge, welche bei der Entstehung einer gleichen Menge Kohlensäure aus freiem Kohlenstoff und freiem Sauerstoff auftreten würde. Die Zahl 726 misst (im umgekehrten Sinne) die durch das Sonnenlicht bei der Umwandlung von Wasser und Kohlensäure in Zucker aufgewendete Wärmemenge. Die Differenz 74 zwischen diesen Zahlen und der Verbrennungswärme des Alkohols giebt ein angenähertes Maass der Arbeit, welche aufgewendet werden müsste, um den Zucker aus

1) Es wird hier als eine Wärmeeinheit die Wärmemenge angenommen, welche ein Kilo Wasser von 0° auf 1° erwärmen kann.

Kohlensäure und Alkohol, d. i. aus den Gährungsprodukten, wieder zu erzeugen.

Béchamp[1]) bemerkt, dass er (früher als Berthelot) zu der Ansicht geführt worden ist, dass sich bei der Gährung Wärme entwickeln muss.

Literatur.

1) C. J. N. Balling, Die Branntweinbrennerei und die Hefenerzeugung. 3. Auflage. Prag 1865. Fr. Tempsky.

2) Fr. J. Otto, Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe. 6. Aufl. Braunschweig 1865. Fr. Vieweg und Sohn. (Zugleich die 1. Gruppe des IV. Bandes von P. Bolley's Handbuch der chem. Technologie bildend.)

Von beiden Büchern, die in der Bibliothek keines Mannes der *Praxis* wie der Wissenschaft, in deren Interesse es liegt, sich mit der Brennerei zu beschäftigen, fehlen dürfen, sind nun vermehrte und vervollständigte Auflagen erschienen. Es möge die einfache Anzeige der beiden Bücher genügen, die zu den Zierden der technischen Literatur gehören.

3) A. Th. v. Kupffer, Handbuch der Alkoholometrie. Mit *Holzschnitten*. Berlin 1865.

Ueber das wichtige, für jeden Brenner und technischen Lehrer unentbehrliche Buch ist ein eingehendes Referat von C. Lösche im Polyt. Centralblatte 1866 p. 81 — 85 erschienen, auf welches verwiesen sei. Gerlach's treffliche Arbeiten über Araeometrie konnten bei Abfassung des Buches leider noch nicht mit benutzt werden.

4) G. Th. Gerlach, Ein gegenseitiger Vergleich der allgemeinen Araeometer-Scalen. 1865.

Von dieser wichtigen Arbeit, auf die wir leider wegen Raummangels nicht näher eingehen können, bringen Abdrücke oder Auszüge: Zeitschrift für analyt. Chemie IV 1865 p. 1 — 18; Dingl. Journ. CLXXVI p. 444; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1283.

5) F. Stohmann, Encyclopäd. Handbuch der technischen Chemie. I. Band. Braunschweig 1865. Schwetschke u. Sohn.

Stohmann giebt in dem vorliegenden I. Bande (p. 134 — 374) eine genaue und ausführliche Darstellung des Alkohols in theoretischer und praktischer Beziehung, die, was namentlich die erstere betrifft, in vieler Hinsicht als Complement der Werke Balling's und Otto's angesehen werden kann.

6) Schlesische landwirthschaftl. Zeitung. Unter Special-Redaktion von Birnbaum, Knop, Körte, May, Michaelis, Otto, v. Pannewitz, Rueff, herausgegeben von W. Janke. Breslau 1865. E. Trewendt.

Die schles. landwirthschaftl. Zeitung bringt als „Organ der Gesammt-Landwirthschaft" von Meisterhand verfasste Abhandlungen über die land-

---

1) Béchamp, Compt. rend. LX p. 241; Chem. Centralblatt 1865 p. 495.

wirthschaftl. Gewerbe, namentlich über Brennerei, und ist angelegentlich Allen zu empfehlen, die an den Fortschritten dieser Gewerbe Interesse zu nehmen berufen sind.

7) N. Witt, Betrachtungen über die Spiritussteuer, mit Beziehung auf Bayern. München 1865. M. Pössenbacher.

Der Verf. giebt in ähnlicher Weise, wie es E. Engel im Jahre 1853 in seiner „Branntweinbrennerei in ihren Beziehungen zur Landwirthschaft, zur Steuer und zum öffentlichen Wohl" gethan, einen werthvollen Beitrag zur Branntweinbesteuerungsfrage, der besonders für solche Länder ein erhöhtes Interesse hat, in welchen, wie in Bayern, die in technologischer Beziehung absurde Besteuerungsmethode (Malzaufschlag), nach welcher nur das zum Einmaischen verwendete Malz versteuert wird, gilt.

8) S. Piesse, Odeurs, parfums et cosmétiques. Annoté par O. Reveil (520 pages). Paris 1865.

9) H. Hirzel, Toiletten-Chemie. 2. Auflage. Leipzig 1866. J. J. Weber.

Beide Bücher sind Bearbeitungen von S. Piesse, *The art of perfumery.* Der Umstand, dass bei der Vorbereitung der 2. Auflage der Toilettenchemie (über deren 1. Auflage Jahresbericht 1857 p. 167 berichtet wurde) die französische Ausgabe (über welche L. Parisel im Monit. scientif. 1866 p. 172 bis 176 ein eingehendes Referat erstattet hat) mit zu Rathe gezogen werden konnte, kam ihr trefflich zu statten, und so ist denn durch die Umsicht und Sorgfalt des deutschen Bearbeiters die neue Auflage vervollständigt und vermehrt worden, dass sie in der That ein vollständiges Lehrbuch der Parfümerie genannt werden darf und angelegentlich selbst allen Denen zu empfehlen ist, die im Besitze der vor neun Jahren erschienenen ersten Auflage des Buches sind.

E. Essigfabrikation.

H. Schwarz[1]) macht darauf aufmerksam, dass die Eigenschaft des *schwefelsauren Manganoxyduls* die Oxydation zu befördern, vielleicht zur Oxydation des Alkohols zu Essigsäure Anwendung finden könne.

Zur Bestimmung des Essigsäuregehaltes im Essig[2]) sind viele Methoden vorgeschlagen worden, die theils auf physikalischen, theils auf chemischen Processen beruhen. Im ersten Falle, bei Untersuchung des spec. Gewichtes, ist man dadurch Irrungen ausgesetzt, dass der Essig verschiedene Mengen Wasser, Essigsäure, Salze, Extraktivstoffe, Farbstoffe und zuweilen fremde Zusätze enthält; die Gewichtsanalyse erfordert viel Zeit und Sorgfalt; für die einfachen und leichten volumetrischen Analysen ist kohlensaures Kali von Soubeiran, Ammoniak von Ure, zuckersaurer Kalk von Greville und

---

1) H. Schwarz, Bresl. Gewerbebl. 1865 Nr. 27; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1023.

2) Jahresbericht 1856 p. 275; 1858 p. 151; 1859 p. 459; 1862 p. 511.

Violette, kohlensaures Natron von Chevallier und endlich doppelt borsaures Natron von Reveil vorgeschlagen worden, nicht zu gedenken der trefflichen Methoden von Al. Müller, Otto, Stein, Fleck, Pohl etc. Bei diesen Methoden aber verursachen organische Stoffe im Essig Unsicherheit in Bestimmung des Momentes der Sättigung, da die charakteristische Färbung nicht deutlich genug hervortritt. Jaillard[1]) schlägt nun folgendes Verfahren vor: Zu 20 Kubikcentim. Normalkalilösung, etwa $^1/_{10}$ Lösung, setzt man in einem Becherglas 100 Kubikcentim. Wasser und 6 Tropfen Lakmustinktur und titrirt diese mit Normalschwefelsäure. Anderseits verdünnt man 20 Kubikcentim. der Normalkalilösung in einem Becherglas mit 190 Kubikcentim. Wasser, färbt mit 6 Tropfen Lakmustinktur und setzt 10 Kubikcentim. des zu untersuchenden Essigs hinzu, die zur Sättigung der Kalilösung nicht ausreichen und beendigt dann die Sättigung mit Normalschwefelsäure. Die Differenz der Schwefelsäuremengen, die man in beiden Fällen braucht, giebt die gesuchte Menge der Essigsäure.

C. Davaine[2]) veröffentlicht die Resultate seiner Untersuchungen über das Essigäälchen [*Anguillula aceti*] [3]) aus welchen für den Essigfabrikanten das beachtenswerthe Factum folgt, dass das Vorkommen der Äälchen im Essig nur etwas Zufälliges und die saure Beschaffenheit des Essigs keineswegs eine Bedingung der Existenz derselben sei. Mineralsäuren, Oxalsäure, Essigsäure, Citronensäure durch Verdünnen mit destillirtem Wasser auf den Säuregrad des Essigs gebracht, in welchem die Äälchen leben, tödteten dieselben nach einigen Stunden oder Tagen; in einer nicht sauern, dagegen zuckerhaltigen Flüssigkeit blieben sie am Leben und pflanzten sich fort. In neutralen oder schwach sauern Früchten (Aepfel, Birnen, Kirschen, Trauben etc.), so wie in Rüben, Zwiebeln, in der Tomate entwickeln sich die Äälchen gleichfalls und zwar in Verhältniss der darin enthaltenen Zuckermenge. In den zuckerhaltigen Wurzeln, Knollen, in dem abgefallenen Obst etc. sieht der Verf. die Heimath der Äälchen; aus diesen Stoffen gelangten sie in den Essig. Seitdem man den Essig nicht mehr unter Mitbenutzung dieser Substanzen darstellt, seien die Essigäälchen weit seltener beobachtet worden.

---

1) Jaillard, Journ. de pharm. et de chim. (3) XLVI p. 419; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 222; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 115; Chem. Centralbl. 1865 p. 768.

2) C. Davaine, Compt. rend. LXI p. 932; Monit. scientif. 1865 p. 808.

3) Jahresbericht 1862 p. 507.

Fleisch und Conserviren desselben.

Trommer[1]) macht Mittheilungen über ein von ihm in Vorschlag gebrachtes Verfahren zur Darstellung und Conservirung von Fleischdecoct. In v. Liebig's Abhandlung „über die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches" findet sich ein Verfahren zur Darstellung eines Fleischextraktes angegeben, von welchem letztern der berühmte Darsteller hofft, dass es zur Proviantirung von Schiffen und Festungen dienen werde. Ist nun auch diese Hoffnung, des hohen Preises willen, bis jetzt noch nicht in Erfüllung gegangen, so hat sich dasselbe doch bereits mehrfach bei der Behandlung einiger Krankheiten von Erfolg erwiesen, wird in Apotheken für Spitäler hergestellt und ist nun auch bereits aus Uruguay in grösseren Quantitäten eingeführt worden. Den ausgezeichneten Beifall, welchen dies Präparat in Stettin gefunden hat, und die von dem Extrakt gehegte Erwartung, dass $27\frac{1}{2}$ Pfd. desselben zureichen würden, einem Regimente von 3000 Mann pro Tag das erforderliche Fleischquantum zu ersetzen, konnte der Vortragende nicht theilen. Der dem Extrakt Liebig's eigenthümliche Geruch und Geschmack sei weit entfernt, an das liebliche Arom der Fleischbrühe zu erinnern; der Extrakt besitze zwar wesentliche lösliche Fleischbestandtheile, namentlich das Kreatin, Kreatinin, die Inosinsäure, Milchsäure, Taurin, Inosit, Dextrin u. s. w., welche dem leicht löslichen und sehr haltbaren Präparat wol eine gewisse Zukunft im Arzneischatze sichern würden, allein dem Extrakt fehlten gerade diejenigen Bestandtheile (namentlich ausser Eiweiss die der Muskelfaser, des Bindegewebes u. s. w.), deren Nahrungswerth schon längst feststehe und die mithin der Fleischbrühe nicht fehlen dürften. Diese Bestandtheile aber möglichst zu gewinnen und in der Bouillon zu erhalten, das müsse die Aufgabe der Chemie sein. Von dieser Idee geleitet, habe er fettfreies, klein gehacktes Fleisch mit einem gleichen Quantum Wasser unter Zusatz einer dem Wohlgeschmacke entsprechenden Menge Kochsalz 12 Stunden lang maceriren lassen, das Ganze darauf 8—10 Stunden lang gekocht, jedoch mit der Vorsicht, die bei der Siedehitze des Fleisches sich bildenden flüchtigen Bestandtheile (das Arom) nicht zu verlieren, die so erhaltenene klare, stark gefärbte Flüssigkeit filtrirt und in eigenthümlich construirten Glasflaschen mit aufgelötheten Glasplatten conservirt. Dort, wo es sich um den Ersatz von Bouillon handele, sei dem Trommer'schen Verfahren eine grosse Aussicht in Zukunft gestellt.

---

1) Trommer, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 116.

W. Horn[1]) (in Bremen) giebt eine kurze Notiz über Darstellung von Fleischextrakt auf Grundlage des kalten Fleischaufgusses (mit Zusatz von etwas Salzsäure) nach v. Liebig vom Jahre 1854[2]). Es sei auf die Arbeit verwiesen. A. Vogel[3]) fand in dem südamerikanischen *Extractum Carnis*[4]) 10 Proc. Wasser, 15,5 Proc. Asche, 2,76 Proc. Phosphorsäure und 9,507 Proc. Stickstoff.

J. v. Liebig[5]) giebt die Vorschrift zu einer Suppe für Kinder, bestehend aus einer Mischung von Milch und Mehl, welche genau die Verhältnisse von blut- und wärmeerzeugenden Nährstoffen wie die Frauenmilch enthält, aber versetzt wird a) mit Malzmehl, um das Stärkemehl in die löslichen Formen des Zuckers und Dextrins überzuführen; b) mit etwas Kalibicarbonat, um die saure Reaktion des Weizenmehls aufzuheben und der Mischung so viel Alkali zu geben, als zur normalen Blutbildung erforderlich ist.

W. Marcel[6]) suchte (wie früher A. Whitelaw[7]) es schon gethan) aus dem Salzwasser des eingesalzenen Fleisches das Salz *durch Dialyse* zu entfernen und den Rest als Suppe in den Gebrauch einzuführen. Der Erfolg jedoch entsprach den Erwartungen nicht, weil ein grosser Theil der nährenden Substanzen, phosphorsaure und milchsaure Salze, Kreatin und Kreatinin bei der Dialyse verloren geht.

Literatur.

A. Payen, Précis théorique et pratique des substances alimentaires. Quatrième édition. Paris 1865. L. Hachette et Co.

Payen's Buch giebt die wesentlichsten physiologischen Grundsätze der Ernährung, statistische Notizen über den Fleischverbrauch, Beschreibung der hauptsächlichsten Nahrungsmittel (Fleisch, Milch, Käse, Cerealien, Brot, Obst, Gemüse, Chocolade, Kaffee, Thee, Wein, Bier, Branntwein) und deren Zubereitung. Der technologische Theil ist dürftig, die Schilderung im Allgemeinen eine populäre und nicht tiefer in die Wissenschaft eindringend, als die Vorträge, die der Verf. am *Conservatoire des arts et métiers* in Paris abhält.

---

1) W. Horn, Annal. der Chemie u. Pharm. CXXXIV p. 379; Polyt. Centralbl. 1865 p. 874; Buchner's Repert. XIV p. 265.

2) Ann. der Chemie und Pharm. XCI p. 244; Journ. für prakt. Chemie LXIII p. 312; Liebig und Kopp, Jahresbericht 1854 p. 788.

3) A. Vogel, Buchner's Repertor. XIV p. 437.

4) Jahresbericht 1864 p. 480.

5) J. v. Liebig, Ann. der Chemie u. Pharm. CXXIII p. 374; Dingl. Journ. CLXXVI p. 67; Buchner's Repertor. XIV p. 141; Polyt. Centralbl. 1865 p. 655; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 141.

6) W. Marcel, Chem. Soc. Journ. (1) 1864 Dec. p. 405; Chem. Centralbl. 1865 p. 380.

7) Jahresbericht 1864 p. 485.

Milch.

E. Millon und Commaille[1]) haben ihre Untersuchungen über die Bestandtheile der Milch[2]) fortgesetzt. Was das Lactoproteïn betrifft, so beträgt dessen Menge für 1 Liter Milch in Grammen

Kuhmilch	2,90—3,49
Ziegenmilch	1,52
Schafmilch	2,53
Eselsmilch	3,28
Frauenmilch	2,77

(Nach Hoppe-Seyler[3]) ist das Lactoproteïn identisch mit Caseïn oder Albumin oder mindestens nicht frei von deren Beimengungen.) Die neuen Arbeiten von Millon und Commaille erstrecken sich auf die Verbindungen des Caseïns mit Säuren. Wenn man frische Kuhmilch mit 4 Vol. Wasser verdünnt und filtrirt, so bleibt auf dem Filter in Form eines Schaumes eine Masse von verschiedenartigen Kügelchen zurück, welche, wenn man sie mit geeigneten Lösungsmitteln (Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff) vom Fette befreit, als Rückstand eine weisse, mehlige Masse hinterlässt, die grosse Aehnlichkeit mit dem durch Essigsäure abgeschiedenen Caseïn besitzt. Hiernach sind in der Milch zwei Arten Caseïn enthalten: die eine ist unlöslich und befindet sich im Zustande der Suspensation; die andere ist löslich und wird durch Essig-, Schwefel-, Salpeter-, Phosphor- und Oxalsäure abgeschieden. Die Stickstoffbestimmung ergab im unlöslichen Caseïn 14,87, während im löslichen 17,18 Proc. enthalten sind. Gleichwol sind beide Substanzen sich sehr ähnlich; die Differenz rührt nur davon her, dass in beiden ein und dieselbe caseïnartige Substanz mit verschiedenen organischen Säuren von mehr oder weniger hohem Aequivalent verbunden ist. Das Caseïn geht mit Mineralsäuren so gut wie mit den verschiedenen organischen Säuren bestimmte chemische Verbindungen ein, und die Verff. haben das Chlorhydrat, das Chloroplatinat, das Sulphat, Nitrat, Phosphat, Arsenat und Oxalat dargestellt, indem sie in Alkalien gelöstes Caseïn mit den entsprechenden verdünnten Säuren versetzten. Diese Verbindungen sind im Ganzen unlöslich und bilden ein Coagulum. Man wäscht dasselbe zuerst nach

1) E. Millon und Commaille, Compt. rend. LIX p. 301; LX p. 118, 859; Monit. scientif. 1864 p. 852; 1865 p. 562; Zeitschrift für analyt. Chemie 1864 p. 516; Zeitschrift für Chemie 1865 p. 415; Bullet. de la soc. d'encouragement 1865 p. 105; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 456; Chem. Centralbl. 1865 p. 428, 440 und 653.

2) Jahresbericht 1864 p. 487.

3) F. Hoppe-Seyler, Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1864 p. 737; Zeitschrift für analyt. Chemie 1864 p. 424.

dem Auspressen mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether. Wird die Säure im Ueberschusse angewandt, so löst sie das Coagulum wieder; besonders gielt dies von der Weinsäure und von der Citronensäure. Es giebt aber auch Säuren, welche die alkalische Caseïnlösung nicht fällen; hierher gehören die Blausäure und die Gerbsäure. Schlägt man abwechselnd diese Substanzen durch Säuren von verschiedener Concentration nieder und löst sie dann wieder darin, so erhält man Verbindungen, welche fast ganz frei von Alkali sind: eine Säure kann, wenn sie im Ueberschusse angewandt wird, die mit dem Caseïn bereits verbundene Säure verdrängen. Löst man z. B. schwefelsaures oder arsensaures Caseïn in ein wenig Natron und setzt überschüssige verdünnte Salpetersäure zu, so schlägt sich salpetersaures Caseïn nieder, und in der filtrirten Flüssigkeit findet sich die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, resp. Arsensäure. Umgekehrt wird das salpetersaure Caseïn durch überschüssige Schwefelsäure in schwefelsaures verwandelt.

Um Verbindungen in dieser Art darzustellen, wurde folgendermaassen verfahren. Nachdem die Milch mit 4 Volumen Wasser verdünnt war, wurde sie mit Essigsäure coagulirt, das Coagulum durch ein Tuch gepresst, wiederholt in Wasser vertheilt und jedesmal ausgepresst, hierauf mit Alkohol befeuchtet und mit wasserfreiem Aether digerirt. War auf diese Weise das Fett ganz entfernt, so trocknete man bei einer Temperatur von 40—50°. Das auf diese Weise erhaltene rohe Caseïn hatte eine weisse Farbe und war ein Gemenge der beiden in der Milch enthaltenen Caseïnarten; man löste es in schwacher Natronlauge und schlug es darauf mit verdünnter Säure nieder; das Coagulum wurde mit Wasser gepresst, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen. Es wurde abermals in Natronlauge gelöst, durch dieselbe Säure gefällt, wie früher gewaschen und getrocknet. Man kann auch ohne Anwendung von Natron zum Ziele kommen; namentlich dann, wenn man die salzsauren und die schwefelsauren Verbindungen darstellen will. Indess ist diese Methode nicht allgemein anwendbar, und die Verff. haben sie daher nicht specieller ausgearbeitet. Folgende Verbindungen wurden dargestellt und analysirt:

Salzsaures Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}HCl$.
Platin-Chlorid-Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}PtCl_2$.
Salzs. Platin-Chlorid-Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}HCl, Pt, Cl_2$.
Salpetersaures Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}NO_5$, 8HO.
Oxalsaures Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}C_2O_3$, 5HO.
Phosphorsaures Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}PO_5$, 4HO.
Arsensaures Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}AsO_5$, 8HO.
Schwefelsaures Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}SO_3$, 4HO.
Chromsaures Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}CrO_3$, 8HO.

Diese Zahlen für das Caseïn gewinnen dadurch ein besonderes Interesse, dass man sie erhält, wenn man Tyrosin und Leucin mit Ammoniak addirt und Wasser subtrahirt; nämlich:

$$\underset{\text{4 Aeq. Tyrosin}}{C_{72}H_{44}N_4O_{24}} + \underset{\text{3 Aeq. Leucin}}{C_{36}H_{39}N_3O_{12}} + 7NH_3 - 7HO = \underset{\text{Caseïn.}}{C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}}$$

Das Caseïn wäre hiernach ein Amid des Tyrosins und Leucins. Die Verff. glauben an die Möglichkeit der Spaltung des Caseïns auf glatte Weise in beide Körper.

Käse.

Ueber die in volkswirthschaftlicher Hinsicht hochwichtige Käsefabrikation sind im Laufe des Jahres 1865 mehrere grössere Arbeiten veröffentlicht worden, so von Payen, welcher in seinem *Précis des substances alimentaires* [1]) eine umfassende Monographie über die Bereitung von Käse (Käsehandel, Vortheile der Käsefabrikation, Theorie derselben, specielle Beschreibung der Darstellung von Roquefort, Gruyere, Neufchâtel, Camembert, Brie, Chester, Parmesan etc.) gegeben hat. Während Blondeau [2]) gefunden zu haben glaubte, dass das Caseïn beim Reifen des Käses in Fett übergehen könne, hat Brassier [3]) (unter Beihülfe von Boussingault), eine Arbeit vollendet, aus welcher evident erfolgt, dass die Fettsubstanz während des Reifens des Käses nicht zu-, sondern abnimmt. Die wichtigsten Momente in Brassier's Arbeit sind folgende: Aus einer mit grosser Sorgfalt hergestellten homogenen Masse formte der Verfasser 5 Käse jeden zu 300 Grm., deren einen er sofort der Analyse unterwarf, während die 4 anderen in den Keller kamen, zwei davon ohne Zusatz von Salz, die beiden anderen mit einem Zusatze von je 15 Grm. Kochsalz, das man innig mit der Masse vermischt hatte. Der im frischen Zustande untersuchte Käse verlor beim Austrocknen 41,43 Proc. Wasser, aus der wasserfreien Substanz wurden sodann mit Aether die fetten Substanzen ausgezogen, die nach dem Verdunsten desselben, Waschen mit Wasser und trocknen gewogen wurden. Der so seines Fettgehaltes beraubte Käse wurde hierauf mit demselben Wasser, was zum Waschen des Fettes gedient hatte, ausgekocht und die Lösung getrocknet und gewogen,

1) Payen, Précis des substances alimentaires, 4 édition, Paris 1865 p. 190—213 (im Auszuge Monit. scientif. 1865 p. 148; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 232).

2) Jahresbericht 1863 p. 552.

3) Brassier, Annal. de chim. et de phys. (4) V p. 270; im Auszuge Journ. d'agriculture 1865 Nr. 7; Monit. scientif. 1865 p. 148; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 398; Chem. Centralbl. 1865 p. 888.

um das Gewicht des Milchzuckers und anderer in Wasser löslicher Substanzen zu erhalten. In dem hiernach bleibenden gewogenen Reste des Käses ergab die Aschenbestimmung den Gehalt an unlöslichen Salzen und zugleich aus der Differenz den Gehalt an organischer Substanz, die als Caseïn angesehen wurde. Der Ammoniakgehalt des frischen Käses ist gänzlich unbedeutend. Die Analyse ergab:

Caseïn	96,21	Grm.
Butter	66,78	„
Milchzucker und andere in Wasser lösliche Substanzen	11,46	„
Unlösliche Aschenbestandtheile	2,25	„
Wasser	123,30	„
	300,00	Grm.

Nach zwei Monaten wurden zwei der aufbewahrten Käse, der eine mit, der andere ohne Zusatz von Salz, aus ihrem Aufbewahrungsorte, einem Keller, herausgeholt und der Untersuchung unterworfen. Sie hatten ganz die gewöhnlichen Veränderungen erlitten und wurden auf dieselbe Weise, wie der frische Käse analysirt, nur mit dem Unterschiede, dass zur Bestimmung des Leucins die Masse nach dem Erschöpfen mit Aether noch mit Alkohol behandelt wurde. Der Alkohol löst jedoch nicht das Leucin allein, sondern auch eine Menge anderer Substanzen, so dass der Verfasser in der durch Alkohol ausgezogenen Masse den Totalgehalt an Stickstoff und das Ammoniak bestimmen musste, um aus der Differenz den in Leucin umzurechnenden Stickstoff zu finden. Die Wasserbestimmung geschah ganz wie im vorigen Falle durch Erhitzen auf 110°, nachdem der Verf. sich überzeugt hatte, dass die Menge der hierbei mit entweichenden flüchtigen Substanzen viel zu gering sei, als dass durch ihre Vernachlässigung das Resultat erheblich geändert werden könnte.

Der ungesalzene Käse, der zu Anfang des Versuchs also 300 Grm. gewogen hatte, hatte im Laufe der zwei Monate 68 Grm. an Gewicht verloren, so dass er also blos noch 232 Grm. wog. Diese enthielten:

Caseïn		83,10	Grm.
Fette Substanzen		56,31	„
Leucin	In Alkohol löslich	11,678	„
Andere Substanzen		9,502	„
Unlösliche Salze		2,25	„
Ammoniak		1,846	„
Wasser		67,314	„
		232,000	Grm.

Der zweite Käse, der Anfangs mit dem Salzzusatze 315 Grm. gewogen hatte, wog nach zwei Monaten nur noch 236 Grm. Er wurde in zwei gleiche Hälften getheilt und analysirt, 118 Grm. enthielten:

Caseïn	38,415 Grm.
Leucin und andere in Alkohol lösliche Substanzen	7,875 „
Fette Substanzen	28,005 „
Mineralische Bestandtheile	7,765 „
Wasser	35,940 „
	118,000 Grm.

Der Gewichtsverlust, den die Käse im Keller erleiden, scheint hiernach die Folge zu sein 1) von dem Verschwinden einer gewissen Menge Wasser, und besonders einer gewissen Menge fetter Substanzen; endlich vom Entweichen einer gewissen Menge Ammoniak, die sich auf Kosten des Caseïns bildet, welches letztere noch dazu partiell in Leucin übergeführt wird. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob die Verminderung der Fettkörper im Verhältnisse zur Zeit des Liegens fortschreitet.

Zu diesem Zwecke wurden die beiden noch übrigen Käse erst nach 4 Monaten der Analyse unterworfen. Der ungesalzene Käse hatte 86 Grm. seines Gewichtes verloren, er hinterliess nach den wie beschrieben ausgeführten analytischen Operationen ein Caseïn, welches ganz unverändert schien. Um sich eine Idee über dessen Zusammensetzung zu machen, wurde der Totalgehalt des Käses an Stickstoff bestimmt und von diesem der als Leucin und Ammoniak in Rechnung zu bringende abgezogen. Rechnete man den Rest des Stickstoffs in Caseïn um, so wurde für das Caseïn ein Resultat erhalten, welches bedeutend unter dem durch Wägen des Rückstandes erhaltenen lag. Dieser durch Erschöpfen des Käses mit Lösungsmitteln erhaltene Rest ist demnach kein reines Caseïn, sondern schliesst noch eine nicht unansehnliche Menge stickstofffreier Substanzen ein, unter welchen jedenfalls sich auch Cellulose von der kryptogamischen Vegetation befindet.

Der Käse, dessen Gewicht nach dem Verluste noch 214 Grm. betrug, enthielt:

Caseïn und unbestimmte Körper		85,01 Grm.
Fette Substanzen		46,92 „
Leucin	In Alkohol löslich	10,288 „
Andere Substanzen	In Alkohol löslich	8,382 „
Unlösliche Salze		2,25 „
Ammoniak		1,95 „
Wasser		59,20 „
		214,00 Grm.

Stellt man dies Resultat mit den obigen zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

Der frische ungesalzene Käse enthält	66,78 Grm.	Fett
Derselbe Käse nach 2 Monaten „	56,31 „	„
„ „ „ 4 „ „	46,92 „	„

Es zeigt sich also, dass die Fettsubstanz mit verlängertem Liegen immer mehr verschwindet.

Der letzte gesalzene Käse hatte an seinem ursprünglichen Gewichte von 315 Grm. 76 Grm. verloren. Davon 119,5 Grm. der Analyse unterworfen, ergab sich:

Caseïn und unbestimmte Körper	40,05 Grm.
Fette Substanzen	20,25 „
Leucin und andere in Alkohol lösliche Körper	9,14 „
Mineralische Bestandtheile	8,375 „
Ammoniak	0,837 „
Wasser	40,848 „
	119,500 Grm.

Auch dieses Resultat bestätigt, was oben über die Verminderung der Fettkörper gesagt worden ist.

Die andere Hälfte dieses Käses wurde noch 2 Monate dem Einflusse der Luft überlassen und verminderte in dieser Zeit ihr Gewicht noch um 8,5 Grm. Es zeigten sich zwei bestimmte Zonen, deren innere graulichgelbe wenig verändert erschien, während die äussere, schwärzliche, weiche, eine tiefe Umänderung erlitten zu haben schien. Der Verf. trennte beide und analysirte sie getrennt. Der äussere Theil wog 63 Grm. und enthielt:

Caseïn und unbestimmte Substanzen	20,03 Grm.
Fette Substanzen	9,76 „
Leucin und andere in Alkohol lösliche Körper	10,64 „
Mineralische Bestandtheile	4,83 „
Ammoniak	1,03 „
Wasser	16,71 „
	63,00 Grm.

Die Analyse des Innern, welches 45 Grm. wog, ergab:

Caseïn und unbestimmte Substanzen	13,50 Grm.
Leucin und andere in Alkohol lösliche Körper	6,07 „
Fette Substanzen	10,11 „
Mineralische Bestandtheile	3,42 „
Ammoniak	0,58 „
Wasser	11,32 „
	45,00 Grm.

Blondeau[1]) hält seine früheren Behauptungen zwar aufrecht, lenkt jedoch etwas ein und sucht Brassier's Resultate mit den von ihm erhaltenen in Einklang zu bringen. In einer anderen Abhandlung

1) Monit. scientif. 1865 p. 1108.

giebt Blondeau[1]) eine ausführliche Beschreibung der Käsefabrikation in Roquefort, die sich auf die Keller, die Käsebereitung, das Verhalten der Mycodermen etc. etc. erstreckt.

Tabak.

Liecke[2]) hat Versuche angestellt über die Ursache des Kohlens der Tabaksorten[3]). Das Kohlen des Tabaks kann durch geschickte Leitung des Schwitzens, namentlich aber des Fermentirens vermieden werden. Diese beiden Processe bilden die Hauptsache der vorbereitenden Arbeiten der Tabaksfabrikation[4]). Das Schwitzen wird in der Weise bewerkstelligt, dass die an der Luft getrockneten Tabaksblätter etwa 3 Fuss hoch übereinander geschichtet in warmer Luft sich selbst überlassen werden. Man nimmt dies Geschäft auf Böden vor, welche gegen Luftwechsel geschützt sind. Hierbei tritt, ähnlich wie bei gelagertem, allzufrischem Heu, ein Erwärmen der Blätter ein. Es ist zu verhüten, dass die Temperatur der Schwitzhaufen über 45° C. steige, aber auch nicht unter 35° herabsinke. Im ersteren Falle würde ein Theil des Aromas schwinden, ja sich vollständig zersetzen können; im letzteren Falle würde ein Schwitzen nur ungenügend stattfinden. Daneben ist darauf zu achten, dass die äusseren wie die inneren Theile des Schwitzhaufens durch sorgfältiges Umlegen derselben Temperatur unterworfen werden. Hinsichtlich der zu verarbeitenden Waare ist noch zu bemerken, dass gute Tabake in möglichst niedriger, geringere Sorten dagegen in möglichst hoher Temperatur zu erhalten sind; selbstverständlich beide innerhalb der oben gesteckten Grenzen von 35 bis 45 Graden. Der Zweck des Schwitzens ist der, den Tabak so zu sagen unempfindlicher gegen äussere Einflüsse zu machen und dadurch geeigneter zum Lagern und für den Transport. Was nun jenen zweiten Process, die eigenthümliche Fermentation anbelangt, so wird diese in den Fabriken vor der Verarbeitung des Tabaks vorgenommen. Verschiedene Fabrikanten befolgen hierbei verschiedene Vorschriften, selbst die Tabakssorten bedingen Abänderungen; indess kommen sämmtliche Verfahren darin überein, dass der Tabak durch künstliche Wärme und feuchte Luft einer Art Gährung unterworfen wird. In

1) Monit. scientif. 1865 p. 780—789.

2) Liecke, Mittheil. des Gewerbevereins für das Königreich Hannover 1865 p. 320; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 357; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 405; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 235; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1504; Polyt. Notizbl. 1865 p. 309.

3) Vergl. Schloesing's Arbeit über denselben Gegenstand Jahresbericht 1860 p. 436.

4) Vergl. Wagner, Handbuch der Technologie 1860 Bd. III p. 840.

manchen Fabriken wird dieselbe in ähnlicher Weise ausgeführt, wie das Schwitzen. Andere Fabriken bedienen sich grosser Gährbottiche, wohinein der Tabak geschichtet 6 bis 10 Tage hindurch bei feuchter warmer Luft sich selbst überlassen wird. In Frankreich benutzt man fast allgemein in den Magazinen etwa 12 Fuss breite und ebenso hohe Kammern von Holz, von denen mehrere neben einander stehen und deren Einrichtung es zulässt, durch angebrachte Ventilation die Temperatur zu regeln [1]). Mit Hülfe des Thermometers und eines Instrumentes, womit die Feuchtigkeit der Luft zu messen ist, kann man die verschiedenen Tabakssorten denjenigen Einflüssen unterwerfen, die ihnen gerade am dienlichsten sind. Nicht immer ist es leicht, eine Gährung einzuleiten oder eine erstorbene wieder zu beleben, sondern es erheischt mitunter ein Abwarten des Frühjahrs. Wie der Wein beim Eintreten der ersten warmen Tage neue Gährungserscheinungen zeigt, so regen sich auch in den Magazinen zu dieser Zeit die todten Tabaksblätter und drohen sogar nicht selten in Fäulniss überzugehen. Ist die Gährung vollendet, so werden die Tabake auseinander genommen, getrocknet und mitunter, ehe sie zu weiteren Zwecken verarbeitet werden, mit Lösungen verschiedener Salze oder Riechstoffe behandelt. Diese Behandlung geschieht indess hautpsächlich bei ordinäreren Sorten, um dieselben pikanter zu machen. Der chemische Vorgang bei dem Schwitz- und Fermentationsprocesse besteht — sagt der Verf. — in einer Verminderung des Nicotingehaltes und in einem Blosslegen des Nicotins.

Bei seinen Versuchen über das Kohlen des Tabaks, richtete der Verf. sein Augenmerk auf das quantitative Verhältniss des Nicotingehaltes kohlender und nicht kohlender Tabake, welche in gleichen Länderstrichen angebaut waren. Zur Bestimmung des Nicotins verfuhr er folgendermaassen: Die trocknen Blätter extrahirte er dreimal mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, dampfte die Auszüge bis zur Consistenz eines Extraktes ein, schüttelte mit Alkohol, etwa dem gleichen Volum, trennte die ausgeschiedenen Theile durch Filtration und wusch gut nach. Alles Nicotin musste als schwefelsaures Salz in der alkoholischen Flüssigkeit enthalten sein. Nachdem der Alkohol verdampft war, zerlegte er das rückständig gebliebene schwefelsaure Nicotin vermittelst Kalilauge in einer Glasretorte, welche allmälig im Oelbade bis zu 260° C. erwärmt wurde. Das überdestillirende Nicotin leitete er in Schwefelsäure von bestimmter Concentration und fand nach der Destillation durch Sättigen der überschüssig

---

1) Eine ausführliche Beschreibung der französischen Tabakfabrikation findet man in Pelouze und Frémy, Traité de chim. générale, Paris 1857, Tome IV p. 418—447.

vorgeschlagenen Schwefelsäure mit Natronlösung von bekanntem Gehalt denjenigen Theil der Säure, der durch Nicotin neutralisirt ward. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind folgende:

		kohlend.	nicht kohlend.
Deutscher Tabak		8,14 Proc. Nicotin	5,28 Proc. Nicotin
Französischer Tabak		7,64 „ „	4,91 „ „
Türkischer Tabak		6,42 „ „	4,52 „ „
Amerik. Tabak:	Cuba	5,93 „ „	6,11 „ „
	Maryland	5,18 „ „	3,24 „ „
	Havanna	3,47 „ „	1,96 „ „

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass der Nicotingehalt in kohlendem Tabak in der Regel ein grösserer ist, als in nicht kohlendem. Da nun eine verlängerte oder wiederholte Fermentation einen Mindergehalt an Nicotin zur Folge hat, so versuchte er stark kohlende Tabake aufs neue einer Gährung zu unterwerfen, um zu erfahren, ob nicht hierdurch eine günstige Veränderung erzielt werden könne. Nach zehn bis zwölf Tagen hatte sich in der That der Nicotingehalt der untersuchten Tabake durchschnittlich um ein Drittel verringert, die lästige Eigenschaft des Kohlens war geschwunden und die Tabake hatten hierbei nicht merklich an Kräftigkeit und Aroma verloren.

Angestellte Versuche, durch Oxydationsmittel dem erwähnten Uebel abzuhelfen, haben im Allgemeinen ein günstiges Resultat nicht geliefert. Die hier und da gebrauchten Mittel sind Salpeter, eine Mischung aus Salpeter und Borax, auch wol Oxalsäure. Alle diese Mittel wirken durch ihren disponiblen Sauerstoff, indem sie denselben an die kohlenden Theile abgeben und so eine vollkommene Verbrennung zu Stande bringen. Dieser Verbrennungsprocess greift aber zu tief ein, so dass sich der eigenthümliche Tabaksgeschmack bis zum Unkenntlichwerden verliert, namentlich ist dies bei Anwendung von Salpeter und dessen Gemisch der Fall. Die Oxalsäure würde eher zu empfehlen sein, wenn nicht ihre heftige Wirkung auf den Organismus des Menschen in Frage käme, die bei Tabak, welchen man zu Cigarren verarbeitet, leicht nachtheilig ist. Eine Verwendung bei Tabak, der nur aus Pfeifen geraucht wird, kann indess keinerlei Schaden verursachen, indem die Verbrennungsprodukte der Oxalsäure unschädlich sind.

Fette Oele.

M. Rühlmann[1]) giebt in seiner trefflichen „Allgemeinen Maschinenlehre"[2]) eine genaue Beschreibung der Oelmühlen und der

1) M. Rühlmann, Allgemeine Maschinenlehre, Braunschweig 1865, Bd. II p. 249—333.

2) Jahresbericht 1865 p. 465.

Leistungen derselben, bespricht die Versuche, das Oel aus den Samen mittelst Schwefelkohlenstoff zu extrahiren und endlich auch die Mittel zur Raffinirung der Oele. In einer weiteren Arbeit giebt M. Rühlmann[1]) Beiträge zur Geschichte der Oelmühlen, woran G. Treviranus[2]) einige berichtigende Bemerkungen knüpft.

S. Cloëz[3]) ermittelte die Menge des Oeles in den Oelfrüchten und die beim Pressen derselben erhaltene Oelausbeute:

a) *Raps* oder *Colza* (*Brassica campestris*). 1 Hektoliter (65 Kilogr. wiegend) gab beim Pressen

	im Hektoliter.	in 100 Kilogr.
Oel	24,5	37,69
Kuchen	39,5	60,69
Verlust	1,0	1,62
	65,0	100,00

Samen und Kuchen bestanden in 100 Th. aus

	Samen.	Kuchen.
Oel	44,20	10,20
Asche	3,10	5,64
Wasser	7,70	13,32
Holzfaser etc.	45,00	70,84
	100,00	100,00

Von den 44,2 Kilogr. Oel, die in 100 Kilogr. Samen enthalten waren, wurden erhalten

durch Pressen 37,69 Kilogr.
in dem Kuchen blieben 6,19 „ } = 43,88 Kilogr.

b) *Leindotter*. 1 Hektoliter wog 66 Kilogr. und gab beim Pressen

	im Hektoliter.	in 100 Kilogr.
Oel	18	27,27
Kuchen	47	71,21
Verlust	1	1,52
	66	100,00

	Samen.	Kuchen.
Oel	31,64	7,40
Asche	4,16	10,24
Wasser	8,84	11,94
Holzfaser etc.	55,36	70,42
	100,00	100,00

---

1) Mittheil. des hannov. Gewerbevereins 1865 p. 164; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 258.
2) Treviranus, Dingl. Journ. CLXXV p. 422—426.
3) S. Cloëz, Bullet. de la société chim. 1865 Janvier p. 50—55.

Von den 31,64 Kilogr. Oel erhielt man
durch Pressen 27,27 Kilogr.
in dem Kuchen blieben 5,26 „ } = 32,53 Kilogr.

c) *Mohn.* 1 Hektoliter wog 59 Kilogr. und gab beim Pressen

	im Hektoliter.	in 100 Kilogr.
Oel	22	37,29
Kuchen	36	61,01
Verlust	1	1,70
	59	100,00

	Samen.	Kuchen.
Oel	44,0	11,20
Asche	6,26	10,28
Wasser	7,50	11,40
Holzfaser etc.	42,24	67,12
	100,00	100,00

Von den 44,0 Kilogr. Oel blieben mithin 6,83 Kilogr. in dem Kuchen, während durch Pressen 37,29 Kilogr. erhalten wurden.

d) *Leinsamen.* 1 Hektoliter wog 68 Kilogr. und gab

	im Hektoliter.	in 100 Kilogr.
Oel	20,50	30,15
Kuchen	47.00	69,12
Verlust	0,50	0,73
	68,00	100,00

	Samen.	Kuchen.
Oel	37,95	11,30
Asche	3,90	5,96
Wasser	7,84	12,32
Holzfaser etc.	50,31	70,42
	100,00	100,00

Von den 37,95 Kilogr. Oel gab die Presse 30,15 Kilogr., während in dem Kuchen 7,81 Kilogr. blieben.

e) *Geschälte Erdnüsse* (von *Arachis hypogaea*). 1 Hektoliter wog 62 Kilogr. und gab beim Pressen in 100 Kilogr.

Oel	37,10
Kuchen	61,30
Verlust	1,60
	100,00

	Kuchen.	Samen.
Oel	10,60	44,10
Asche	6,36	2,30
Wasser	10,50	6,94
Holzfaser etc.	72,54	46,66
	100,00	100,00

Von den 44,10 Kilogr. Oel wurden mithin durch Pressen 37,10 Kilogr. erhalten, während 6,49 Kilogr. in dem Kuchen verblieben.

S. Cloëz[1]) stellte Untersuchungen an über die Einwirkung der Luft auf die fetten Oele des Pflanzenreichs. Die der Untersuchung unterworfenen Oele wurden aus den betreffenden Pflanzentheilen mittelst Schwefelkohlenstoff extrahirt und von einem beigemengten übelriechenden schwefelhaltigen Körper durch Digestion mit fein gepulvertem Quecksilberchlorid befreit. Von den vielen Oelen, die dem Versuche unterworfen wurden und hinsichtlich deren auf die Abhandlung verwiesen sei, führen wir nur das Leinöl (a) und das Mohnöl (b) an

10 Grm. Leinöl wogen, nachdem sie 18 Monate der Luft ausgesetzt waren, 10,703 Grm.

10 Grm. Mohnöl wogen, nachdem sie 18 Monate der Luft ausgesetzt waren. 10,705 Grm.

Die Zusammensetzung des Oels war:

(a)	*Frisches Oel.*	*Altes Oel.*		*Differenz.*
Kohlenstoff	77,57	67,55	72,299	— 5,271
Wasserstoff	11,33	9,88	10,574	— 0,756
Sauerstoff	11,10	22,57	24,157	+ 13,057
	100,00	100,00	107,030	

(b)	*Frisches Oel.*	*Altes Oel.*		*Differenz.*
Kohlenstoff	77,497	66,68	71,381	— 6,116
Wasserstoff	11,398	9,94	10,641	— 0,757
Sauerstoff	11,105	23,38	25,028	+ 13,923
	100,000	100,00	107,050	

Es folgt daraus, dass die Oele an der Luft Kohlenstoff und Wasserstoff verlieren und reichlich Sauerstoff absorbiren. Der Kohlenstoff tritt zum grössten Theile als Kohlensäure, der Wasserstoff zum grössten Theile als Wasser aus, der Rest bildet, wie es scheint, eine flüchtige, an Acroleïn erinnernde Verbindung.

Den im vorigen Jahresberichte[2]) gebrachten Mittheilungen über die Eigenschaften des mit Schwefelkohlenstoff extrahirten Rüböles schliessen sich Notizen von C. Giseke[3]) (in Fiume) an, welche derselbe der Redaktion des Jahresberichts zukommen liess. Es besteht in der Umgegend von Fiume seit Kurzem eine Fabrik, welche die Pressrückstände der Oliven *mittelst Schwefelkohlenstoff* extra-

1) S. Cloëz, Bullet. de la société chim. 1865 Janvier p. 41; Zeitschrift für Chemie 1865 p. 191.
2) Jahresbericht 1864 p. 488.
3) C. Giseke, Nach brieflicher Mittheilung unterm 28. Aug. 1865.

hirt und dadurch Olivenöl von dunkelbrauner Farbe gewinnt, welches zur Seifenfabrikation Anwendung findet. Die dunkelbraune Farbe rührt zum Theil von Eisen her, welches das Oel bei seiner Behandlung in dem aus Eisenblech construirten Extractionsapparate aufgenommen haben musste; es lässt sich leicht entfernen durch Behandeln des Oeles mit Oxalsäure wie bei der Stearinsäurefabrikation oder billiger noch durch Kochen des Oeles mittelst Dampf bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Man erhält dann ein klares durchsichtiges Oel von gelbgrüner Farbe, welches aber immer noch weit dunkler ist als das gewöhnliche Olivenöl. Bei Versuchen mit diesem durch Schwefelkohlenstoff extrahirten Oel fand nun der Verf., dass dieses Oel sowol in absolutem Alkohol als auch in Weingeist von 0,830 vollkommen löslich ist, während sich das durch Auspressen dargestellte Oel darin nicht löst. Das mittelst Schwefelkohlenstoff gewonnene Olivenöl hat ferner einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch und unterscheidet sich dadurch von dem Pressöl.

Dullo [1]) spricht der Extraction der fetten Oele mittelst Schwefelkohlenstoff alle Zukunft ab und glaubt, dass dieselbe „als ephemere Erscheinung auch wieder vom industriellen Himmel verschwinden werde“. (Dem gegenüber stehen die Erfahrungen mit dem durch Schwefelkohlenstoff entölten Rapsmehl als Futtermaterial, nach welchem dasselbe einen hohen Futterwerth hat und von den Thieren mit Begierde und ohne Nachtheil für ihre Gesundheit gefressen wird. So viel bekannt ist, können die drei „chemischen Oelfabriken“ zu Moabit bei Berlin, zu Stargardt in Pommern und bei Grimma in Sachsen den eingehenden Aufträgen kaum genügen. Auch in der bayer. Pfalz errichtet man eine derartige Fabrik. Angesichts dessen scheint es mehr als gewagt, jetzt schon ein Urtheil über die neue Industrie fällen zu wollen. d. Red.)

Ein in chem.-technologischer Hinsicht interessanter Process [2]) zwischen Deiss, dem Gründer der Oelgewinnung mittelst Schwefelkohlenstoff und Inhaber eines französischen Patentes für diese Art der Oelbereitung, gegen Deprat zu Saint-Nazaire bei Toulon, welcher aus den Olivenpresslingen Olivenöl mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff extrahirt, ist unter dem 15. Febr. 1865 vom *Tribunal civil* in Toulon dahin entschieden worden, dass der Kläger (Deiss), weil die Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffs fette Oele etc. zu extrahiren längst vor ihm bekannt gewesen, abzuweisen und in die Kosten zu verurtheilen sei. (Und doch erhielt Deiss vom französischen Gouvernement im

1) Dullo, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 258; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 204.

2) Monit. scientif. 1865 p. 298—303.

Jahre 1855 ein Patent auf 15 Jahre. Man sieht daraus wieder, wie wenig Schutz ein Patent gewährt! D. Red.)

A. Lailler[1]) schlägt zur Prüfung des Olivenöls auf seine Reinheit folgenden Weg vor: Werden 8 Grm. Olivenöl mit 2 Grm. Salzsäure gemischt und das Oel ist, nach 24stündiger Trennung der beiden Flüssigkeiten, nicht durchsichtig, so ist das Oel verfälscht. 3 Grm. eines Gemisches von 2 Th. Chromsäure und 1 Th. Salpetersäure von 40° B., mit 8 Grm. Olivenöl zusammengeschüttelt, entwickeln keine Wärme, bewirken aber nach höchstens 48 Stunden ein beginnendes Erstarren, welches nach einigen Tagen vollständig geworden ist. Bei Vorhandensein von Leinöl (soll jedenfalls heissen „von reinem Olivenöl", d. Red.) findet eine vollständige Absorption der Reagentien und eine Blaufärbung des Oeles statt, während bei den meisten der übrigen fetten Oele diese Erscheinung nicht wahrzunehmen ist. Man könne daher sagen, dass jedes Olivenöl, welches die Erscheinungen nicht vollständig zeigt, als verfälschtes Olivenöl zu betrachten sei. (Das Referat in den Compt. rend. ist in hohem Grade unklar, d. Red.)

A. Adriani[2]) giebt in den *Chemical News* Notizen über das Baumwollsamenöl. Bis vor wenigen Jahren beachtete man den Baumwollsamen nicht, obgleich es bekannt war, dass man aus demselben durch Pressen ein Oel erhält; in neuerer Zeit aber gewinnt man das Oel und verwendet die Oelkuchen zur Viehfütterung. Wird der Samen zerstossen, dann gepulvert und auf 75—88° C. erwärmt, so giebt er beim Pressen 15—18 Proc. Oel von dunkel braunrother Farbe, das mehr oder weniger Schleim- und Eiweissstoffe suspendirt, zum Theil vielleicht auch gelöst enthält. Es ist 28—30 mal weniger flüssig als Wasser, sein spec. Gewicht fand Adriani aus einer Mittelprobe von 24 Fässern bei 12,2° C. gleich 0,930, aus einer andern Probe bei 14,4° C. zu 0,931. Ein Theil der letztern mit einem Dampfstrome von 100° C. behandelt und sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen, wodurch die im Oele suspendirten vegetabilischen Unreinigkeiten, wenn auch nicht ganz, so doch zum grössten Theile entfernt wurden, zeigte bei 10° C. das spec. Gewicht 0,934. Dieses letztere steht dem des Leinöles sehr nahe, es ist wie dieses ein trocknendes Oel und kann dasselbe in vielen Beziehungen ersetzen. Es ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, nicht merklich aber in Alkohol, doch löst der Alkohol einen Theil der Substanz, welche

---

1) A. Lailler, Compt. rend. LX p. 133; Journ. de pharm. et de chim. 1865 I p. 180; Bullet. de la société chim. 1865 Mars p. 236; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 255.

2) A. Adriani, Chemic. News 1865 Nr. 169 und 282; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 144; Dingl. Journ. CLXXVI p. 233; Polyt. Centralblatt 1865 p. 623; Chem. Centralbl. 1865 p. 766.

dem rohen Oele seine eigenthümliche Farbe ertheilt. Diese Farbe wird nicht durch die Samenhülsen hervorgebracht, denn diese geben an sich weder an Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff noch Wasser etwas ab; die Farbe wird vielmehr durch den Inhalt kleiner schwarzer Flecken hervorgebracht, die in der gelblich weissen Masse vertheilt und schon mit blossem Auge erkennbar sind; unter dem Mikroskop erscheinen dieselben mit einer dunkelrosafarbenen, harzig fettigen Masse gefüllt, die in Alkohol, Aether und, unter gleichzeitig eintretender Zersetzung, in schwachen Lösungen kaustischer Alkalien löslich ist; zerstört man einige enthülste Samenkörner in einem Mörser, so beobachtet man eine dunkelrothbraune Flüssigkeit. Die eigenthümliche Farbe des rohen Oeles wird also wol durch Oxydation eines eigenthümlichen Bestandtheiles des Oeles hervorgebracht; der Farbstoff gab aber weder auf passend gebeizten Baumwoll- noch Wollzeugen irgend eine Färbung. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine Purpurfärbung, die beim Umrühren stärker wird; nach 24 Stunden wird das Gemisch sehr dick und röthlich braun. Eine Lösung von zweifach chromsaurem Kali in starker Schwefelsäure entwickelt schweflige Säure und die Farbe wird blutroth; nach ca. 24 Stunden war das Gemisch eine feste schwärzliche Masse geworden. Durch Zusatz starker Salpetersäure wird das Oel zuerst dunkel olivengrün, bald aber hell orangeroth. Durch Mischen mit Kalilösung von 1,22 spec. Gewicht wird das Oel zuerst hell gelblich; beim Umrühren mit einem Glasstabe nehmen die Theile, welche dem Luftzutritte mehr ausgesetzt sind, eine bläuliche purpurfarbene Färbung an. Bei Zusatz von Ammoniak zeigte sich eine gelblich grüne Farbe; starke Phosphorsäure bewirkt zuerst beim Schütteln mit dem Oele kaum eine Veränderung, nach 24 Stunden aber wird das Oel dicker und dunkel olivengrün. Durch Zusatz von Kalkwasser wird das Oel sofort fest und nimmt eine schmutzige, bräunlich gelbe Farbe an. Schweflige Säure entfärbt das Oel nicht, auch Zinkchlorid, Zinnchlorid, essigsaures Bleioxyd etc. beseitigen die eigenthümliche Farbe nicht oder wirken höchstens vorübergehend.

In seinem oxydirten Zustande und wahrscheinlich auch unter dem Einfluss der im Oele vorkommenden vegetabilischen Stoffe scheint der Farbstoff eine vorherrschende Neigung zu besitzen, in eine fettige Masse überzugehen. Das rohe Oel erstarrt zwischen — 2 bis — 8 ° C., es ist ausgezeichnet geeignet, harte und weiche Seifen zu liefern und wird das Leinöl für dunkle Anstriche, Firnisse, vielleicht auch für Druckerschwärze ersetzen können. Das sogenannte raffinirte Oel, dessen beste Qualitäten gutem Olivenöl an Geschmack und Geruch gleichsteht, erstarrt zwischen —2 bis 0 ° C., sein spec. Gewicht bei 16 ° C. = 0,926. Das sogenannte raffinirte Oel des Handels ist mehr oder weniger reine Oelsäure. Es wird als Maschinenschmiere, als Beleuchtungsmaterial etc.

verwendet und die besseren Sorten werden ohne Zweifel häufig theureren Oelen zugesetzt. Bei Versuchen im Kleinen (mit ca. 540 Grm.) gaben 100 Th. rohes Oel 291,63 Th. weiche Seife, die zur Zeit der Darstellung (Novbr. 1864) 52,3 Proc., im Febr. 1865 aber 65,74 Proc. Wasser neben 9,29 Proc. Kali und 24,96 Proc. Fettsäure und Farbstoff enthielt. Mit Natron erhielt man 169,33 Proc. Seife von 38,7 Proc. Wassergehalt, die allmälig noch Wasser verliert; Bleiseife wurde durch directe Verseifung des Oeles mit Bleioxyd, sowie durch Fällen der Kaliseife mit verdünnter Lösung von essigsaurem Bleioxyd dargestellt; 100 Th. Kaliseife gaben 57,19 Proc. trockene Bleiseife. Die dunkle Farbe des Oeles ist in allen diesen Seifen sichtbar, am wenigsten in der Natronseife. Das Raffiniren des Oeles, d. h. die Beseitigung der dunklen Farbe und die Verbesserung des Geschmackes, kann einfach durch Waschen desselben mit Kali- oder Natronlauge erreicht werden, wobei aber am besten die schleimigen und eiweissartigen Stoffe zuvor durch Einleiten von Wasserdampf und Waschen mit kochendem Wasser entfernt werden, da sonst mehr Alkali gebraucht wird. Das Alkali scheint nicht allein den dunklen Farbstoff in Wasser löslich zu machen, sondern auch einen Theil des Oeles zu verseifen. Die Mischung von Oel und alkalischer Lauge sondert sich in der Ruhe in 3 verschiedene Schichten, deren oberste das fast farblose raffinirte Oel ist, während die dunkel gefärbte mittlere das verseifte feste Fett des Oeles und die unterste die dunkle, fast schwarze alkalische Lauge ist. Unter den günstigsten Umständen gab vorher gedämpftes Oel 85—88 Proc. raffinirtes Oel. Mit Bezug auf diese Mittheilungen Adriani's bemerkt J. Blockley, dass er drei oder vier grosse Firmen kenne, die seit längerer Zeit Baumwollsamenöl raffiniren, von dem bedeutende Mengen, notorisch zur Verfälschung des Olivenöles, nach Italien gehen; der Verlust beim Raffiniren mag etwa 10 Proc. betragen. Natronlauge ist aus mehreren Gründen zum Raffiniren im Grossen nicht geeignet und es ist auffallend, dass Adriani damit gute Resultate erlangt zu haben behauptet. Eine Fabrik[1]) versuchte vor einigen Jahren aus den Raffinirungsrückständen einen grünen Farbstoff zu gewinnen, aber ohne Erfolg. Blockley selbst suchte ebenfalls die grüne fettige Masse in der Färberei zu verwenden, aber auch ohne Erfolg. Diese Masse ist in Benzin löslich, das beim Verdampfen einen braunen Rückstand lässt, welcher in Alkalien löslich ist; aus letzteren wird durch Säuren eine grüne Masse niedergeschlagen. Durch Kupfer-, Baryt- oder Kalksalze wird die fettige Masse als ein schmutzig-grünes Salz gefällt.

---

1) Jahresbericht 1861 p. 580.

Das Knochenfett, welches man beim Auskochen der frischen Knochen erhält, ist bekanntlich sehr unrein und schwer zu reinigen; eine billige, schnelle und leicht auszuführende Reinigungsmethode schlägt nun Dullo[1]) vor, indem er dabei die von ihm beobachtete Thatsache benutzt, dass der elektrische Strom den Leim, der das Knochenöl verunreinigt, zerstört, ohne dem Oele zu schaden. Bei der Ausführung erwärmt man das Oel in einem blank gescheuerten kupfernen Kessel schwach, etwa bis auf 40°, giesst auf 100 Pfd. des rohen Oeles je nach der Unreinheit desselben $^1/_4$—1 Pfd. Schwefelsäure zu, die man mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt hat und mischt Alles gut durch einander. Dann legt man gegossene Zinkplatten so in den Kessel ein, dass diese das Kupfer möglichst viel berühren und die Gesammtoberfläche des Zinkes ungefähr halb so gross ist wie die des Kupfers. Der Strom beginnt sofort zu wirken, die Flüssigkeit schäumt und zwar um so mehr, je mehr Leim im Fett enthalten war; je länger der Strom wirkt, desto mehr reines Oel scheidet sich aus, während die Zersetzungsprodukte des Leimes sich entweder in Gasform verflüchtigen oder sich im unten befindlichen Wasser ansammeln. Ist die Einwirkung beendet, so schöpft man das Oel ab, lässt absetzen und filtrirt durch Papier, worauf dasselbe zum Verkaufe fertig ist.

Technologie des Wassers.

Zur Erleichterung der Uebersicht lehnen wir uns in dem Abschnitte, der vom Wasser handelt, an Fr. Knapp's Lehrbuch der chem. Technologie (3. Aufl. 1865 Bd. I. p. 45) an und theilen denselben in folgender Weise ein:

α) *Anwendung des Wassers* (Anwendung zu gewerblichen Zwecken, Härte und Weichmachen des Wassers, Kesselstein);

β) *Beschaffung des Wassers zum Gebrauche* (Filtration, Leitung des Wassers);

γ) *Eis* (Kälte- und Eiserzeugung);

als einen *vierten* Abschnitt reihen wir an

δ) *Desinfection und gewerbliche Hygiene.*

α) *Anwendung des Wassers.* E. Peligot[2]) hat die Resultate seiner Untersuchungen über die organischen Stoffe im Wasser veröffentlicht. Bei dem grossen Einflusse der Entwickelung der Industrie auf die Beschaffenheit des Fluss- und Brunnenwassers bietet

1) Dingl. Journ. CLXXVII p. 83; Polyt. Centralblatt 1865 p. 622; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 108; Polyt. Notizbl. 1865 p. 199.

2) E. Péligot, Annales du Conservatoire des arts et métiers V p. 60; Mittheil. des hannov. Gewerbevereins 1865 p. 91; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 400.

die Arbeit für die Technologen viel Beachtenswerthes dar, namentlich was den Nachweis der organischen Substanzen (z. B. Harnstoff auf *dialytischem* Wege) betrifft. Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, dass Eisenchlorid [1]) ein höchst wirksames Desinfectionsmittel ist, welches sumpfige und faulige Wasser sofort ihres charakteristischen Geruches beraubt. E. Monnier [2]) bestimmt die Menge der organischen Stoffe in solchen Wässern mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali, welche per Liter 1 Grm. krystallisirtes Salz enthält. Das zu untersuchende Wasser wird bis zu 65° erwärmt, mit 2 pro Mille Schwefelsäure angesäuert und mit der titrirten Flüssigkeit bis zur bleibenden rosenrothen Färbung zersetzt. Zur Ermittelung der Menge der organischen Stoffe bestimmt man das Gewicht des übermangansauren Kalis in Milligrammen, welches durch 1 Liter des untersuchten Wassers entfärbt wird [3]).

Ueber das Clark'sche Verfahren der Härtebestimmung des Wassers (Hydrotimetrie) [4]) sind im Laufe des Jahres 1865 mehrere Mittheilungen gemacht worden, so von E. Monnier [5]), welcher eine grosse Anzahl von Pariser gewerblichen Wässern hydrotimetrisch untersuchte, ferner von Schneider [6]), bei dessen Versuchen die die Härte des Wassers verursachenden Bestandtheile, Kalk und Magnesia, einerseits gewichtsanalytisch, anderseits volumetrisch mit einer titrirten Seifenlösung in denselben Wässern ermittelt wurden, wobei sich ergab, dass letztere Probe nur dann genaue Resultate liefert, wenn in den Wässern neben Kalk nur sehr kleine Mengen Magnesia enthalten sind und der Kalkgehalt selbst ein mässiger ist; in allen anderen Fällen wird der Härtegrad geringer gefunden, als er wirklich ist. Bei einer Versuchsreihe mit Quellwässern aus der Nähe von Wien ergab sich z. B.:

---

1) Jahresbericht 1859 p. 474; 1860 p. 463.

2) E. Monnier, Compt. rend. LXI p. 695; Monit. scientif. 1866 p. 134; Dingl. Journ. CLXXIX p. 326.

3) Im Jahre 1860 beschrieb E. Monnier (Dingl. Journ. CLVII p. 132) obiges Verfahren zum Nachweis organischer Substanzen im Wasser.

4) Jahresbericht 1862 p. 540; 1863 p. 573. Siehe auch Knapp (1865) I p. 54; Bolley, chem. Technologie (1862) I p. 59; Bolley, techn.-chem. Untersuchungen (1865) 3. Aufl. p. 72.

5) E. Monnier, Monit. scientif. 1866 p. 135.

6) Schneider, Wittstein's Vierteljahrsschrift XIV p. 258; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 467; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1163; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 328.

Nr. der Wässer.	Enthält in 100,000 Th. Kalk.	Magnesia.	Danach berechnet sich der Härtegrad auf	Durch Seifenlösung gefundene Härte	also zu wenig
1.	12,23	0,98	13,60	12,22	1,39
2.	11,02	0,84	12,19	10,88	1,31
3.	10,48	1,72	12,88	10,94	1,94
4.	8,86	2,26	12,02	8,80	3,22
5.	12,47	1,97	15,22	11,44	3,78
6.	12,04	2,97	16,19	12,00	4,19
7.	15,20	3,56	20,18	14,86	5,32
8.	17,69	2,47	21,14	17,00	4,14
9.	36,42	7,63	47,00	35,69	11,41

E. Péligot[1]) macht darauf aufmerksam, dass diese sonst sehr gute Methode nicht geeignet ist, die Güte eines Trinkwassers beurtheilen zu lassen, ja dass in gewissen Fällen die nach dieser Methode bestimmte Grädigkeit des Wassers im umgekehrten Verhältniss seiner Qualität steht. So war z. B. das Wasser von St. Laurent, das 40° zeigte, weit besser als das Seinewasser von 18—20°, obgleich beide dieselben mineralischen Bestandtheile enthielten; das erstere aber enthielt keine organischen Bestandtheile.

In Bezug auf das Reinigen des Wassers bemerkt J. Dumas[2]), dass das Fällen des Kalkbicarbonates durch *Kalkwasser* (welches in neuerer Zeit von E. Brescius[3]) und von E. Wagner[4]) vorgeschlagen wurde) bereits 1832 empfohlen worden sei; auch Darcet habe sich des nämlichen Reinigungsverfahrens bedient. Zu derselben Zeit habe Dumas auf die Anwendbarkeit der Soda zum Weichermachen gypshaltiger Wässer aufmerksam gemacht. C. Jeunet[5]) benutzt den Alaun zum Klären und Trinkbarmachen von schlammigem Wasser. 0,4 Grm. Alaunpulver auf 1 Liter Wasser macht nach 7—17 Minuten trübes Wasser trinkbar. Der Alaun wird hierbei gespalten in Kalisulfat, welches sich unverändert in dem gereinigten Wasser findet, und in schwefelsaure Thonerde, welche dadurch die Klärung bewirkt, dass die Thonerde (richtiger wol ein basisches Thonerdesalz, d. Red.) unlöslich sich ausscheidet und die trübenden Theile, so wie die Humuskörper mit niederreisst, während die frei gewordene Schwefelsäure mit den vorhandenen erdigen und alkalischen Carbonaten schwefelsaure Salze bildet. Will man die Bildung der letzteren vermeiden, so wendet man statt des Alauns schwefelsaure Thonerde an,

1) E. Péligot, Compt. rend. LXI p. 425; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 288.
2) J. Dumas, Bullet. de la société chim. 1865 Mars p. 232.
3) Jahresbericht 1862 p. 539.
4) Jahresbericht 1863 p. 573.
5) C. Jeunet, Monit. scientif. 1865 p. 1007.

welche eben so schnell wie der Alaun wirkt. Essigsaure Thonerde und essigsaures Eisenoxyd geben minder befriedigende Resultate (dagegen Eisenchlorid nach Péligot[1]) und neutrales schwefelsaures Eisenoxyd nach Th. Scheerer[2])). R. Wagner[3]) macht auf die entkalkende Eigenschaft der *Thonerde* aufmerksam.

Kesselstein. Bezüglich der Anwendung des Chlorbariums zur Verhütung des Kesselsteins[4]) sind im Laufe des Jahres 1865 mehrere Mittheilungen erschienen, so zunächst von Baist[5]) (in Griesheim). Die Dampfkessel der Griesheimer Fabrik werden mit Mainwasser gespeist und musste der Hauptkessel zeither alle 6—8 Wochen gereinigt werden. Der Kesselstein fand sich stellenweise in Lagen bis zu 0,01 Meter Dicke und war fest aufgebrannt. Beim ersten Versuch mit Chlorbarium wurden nach dem Reinigen des Kessels 25 Pfd. Chlorbarium zugesetzt und nach 2 Monaten gereinigt. Der Kesselstein war stellenweise angebrannt, der grössere Theil jedoch in schlammiger Form im Vorwärmer enthalten. Es wurde dann wie oben verfahren und nach 3 Wochen abermals 25 Pfd. Chlorbarium eingegeben und nach 8 Wochen geöffnet. Der Kessel war vollkommen rein, aller Schlamm am Boden und meistens im Vorwärmer. Das Reinigen des Kessels geschah mit dem Besen ohne Anwendung des Hammers. Das Verhalten in zwei kleineren Kesseln war ganz ähnlich. Ein öfteres theilweises Ablassen des Wassers genügt zum Reinhalten des Kessels seit mehreren Monaten. Das Speisewasser enthält Gyps und kohlensauren Kalk und giebt einen sehr festen Kesselstein. Es ist aber nicht nothwendig, dass Chlorbarium zur Zersetzung des sämmtlichen Gypses zugesetzt werde, um die Bildung einer festen Schicht Kesselstein zu verhüten. Die Wirkung des Chlorbarium liegt bekanntlich zunächst in der Umsetzung desselben mit dem Gyps; es bildet sich lösliches Chlorcalcium und unlöslicher schwefelsaurer Baryt. Der letztere hat aber noch eine mechanische Wirkung, die zur Reinhaltung des Kessels und zur Ersparung von Chlorbarium beiträgt. Er ist ein sehr schweres und feines Pulver, welches beim Kochen im Wasser auf- und abspielt und den ausgeschiedenen Kalk verhindert, an den Kesselwänden festzubrennen oder auf der Oberfläche des Wassers eine flockige schädliche Schicht zu bilden. Auf dieser Erfahrung fussend versuchte Baist, den Zusatz von Chlorbarium zu vermindern, und zwar bis zum

1) Jahresbericht 1865 p. 564.
2) Jahresbericht 1864 p. 519.
3) Jahresbericht 1865 p. 333.
4) Jahresbericht 1860 p. 252; 1863 p. 575; 1864 p. 517.
5) Baist, Gewerbebl. für Hessen 1865 p. 282; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1432; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 555; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 414.

vierten Theil der zur Versetzung des Gypses nöthigen Menge. Das hierbei eingehaltene Verfahren ist folgendes: Für jeden Qdtmtr. Heizfläche wird 1 Pfd. Chlorbarium in den gereinigten Kessel gegeben und nach einigen Tagen öfters probirt, ob noch Chlorbarium im Wasser enthalten ist. Ist nach 8 Tagen alles zersetzt, so wird nach 2—4 Wochen eine neue Quantität zugesetzt, und so fortgefahren, bis der Kessel gereinigt werden soll. Der Kesselstein, welcher früher nur sehr schwer und durch mehrtägiges Hämmern zu entfernen war, findet sich jetzt fast sämmtlich in Form von dünnen Blättchen und feinem Staub an dem Siederohre und ist die Reinigung nur mit dem Besen vorzunehmen. Der Hauptkessel musste sonst alle 8 Wochen gereinigt werden und bleibt jetzt 4—6 Monate in Gang. Ein sehr wichtiger Vortheil ist, dass das Verbindungsrohr rein bleibt, bekanntlich in allen derartigen Kesseln ein schwer zu reinigendes und darum oft ungereinigtes Stück. Die Kosten der Anwendung des Chlorbarium betragen noch nicht so viel, als früher für das Loshämmern bezahlt wurde: im Monat für einen Kessel von 40 Qdtmtr. Heizfläche $2^1/_2$ Thlr., ganz abgesehen von dem Gewinne an Zeit und der längern Erhaltung der Bleche, namentlich aber der Vermeidung der Gefahr des Durchbrennens. Es sei nicht unwahrscheinlich — sagt der Verf. — dass auch bei Wasser, welches nur kohlensauren Kalk enthält, das Chlorbarium gleiche Dienste leistet (woran wol zu zweifeln sein dürfte, d. Red.).

A. Vogel[1]) hat (wie früher schon Richter) bemerkt, dass bei Anwendung von Chlorbarium zur Verhütung der Kesselsteinbildung das übergehende Wasser *salzsäurehaltig* sei. Schimmelbusch[2]) empfiehlt die Salzsäure zum Auflösen des Kesselsteins, Haber und Wienhaus[3]) zur Verhütung der Bildung desselben[4]).

A. Bolzano[5]) macht in einer ausführlichen Abhandlung, in welcher er eine wissenschaftlich begründete Theorie des grössten Theils der in Vorschlag gebrachten Mittel gegen Kesselsteinbildung giebt, höchst sinnreiche Vorschläge, einen schwimmenden Kesselstein mittelst Fett- und Harzsäuren zu erzeugen[6]).

---

1) A. Vogel, Deutsche illustr. Gewerbezeitung 1865 Nr. 36; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1310; Polyt. Notizbl. 1865 p. 351; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 368.

2) Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 1865 p. 462; Dingl. Journ. CLXXVII p. 430; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1254.

3) Haber und Wienhaus, Berggeist 1865 Nr. 41; Dingl. Journ. CLXXVI p. 476; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1276; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 225.

4) Duclos de Boussois schlägt eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Chlorbarium vor.

5) A. Bolzano, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 591—603.

6) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 506.

Beim Speisen von Dampfkesseln mit Condensationswasser, welches Fett enthielt, zeigte sich, wie Weber[1]) mittheilt, unruhiges Sieden, Stossen und Corrosion des Kessels. Enthält das Speisewasser kohlensauren Kalk, so wird derselbe durch das hinein gebrachte Fett zu fettsaurem Kalk, welcher dann auf dem Boden des Kessels sich in Messerrückenstärke ablagert, vom Wasser nicht benetzt wird, die Erwärmung desselben erschwert und die Kesselwand verdirbt. Ausserdem bildet sich durch Ueberschuss von Fettsäure ein feines Pulver, dass auf dem Wasser bleibt und nicht von demselben benetzt wird, aber durch die Dämpfe fortgeführt wird und die Abzugsröhren etc. verstopfen und Explosionen herbeiführen kann. Ein Zusatz von Soda kann dem Uebelstande abhelfen, indem eine Verseifung des fettsauren Kalkes stattfindet. Jedenfalls ist Vorsicht bei Speisung des Kessels mit fetthaltigem Wasser nöthig.

Holzessig im rohen Zustande mit theerigen Theilen vermischt, empfiehlt Friedrich[2]) gegen die Kesselsteinbildung. Dem Speisewasser im Vorwärmer wurde nur so viel davon zugesetzt, dass Lakmuspapier davon kaum geröthet wurde. Schütze[3]) (zu Landeshut in Schlesien) empfiehlt das Theeren der Kessel, um das Festanhaften des Kesselsteins an den Wänden zu verhüten; die früher ausgesprochene Ansicht, dass der Theer durch das siedende Wasser mit fortgerissen werde und dadurch Kolben und Schieber verschmiert werden könnten, hat sich als unbegründet erwiesen. R. Daelen[4]) sagt dagegen, dass durch temporäres Einbringen von Steinkohlentheer mit dem Speisewasser zur Verhütung des Ansatzes von Kesselstein ein günstiges Resultat nicht erzielt worden sei.

β) Beschaffung des Wassers zum Gebrauche. Rivier[5]) construirte einen Filtrirapparat (Fig. 30), welcher bei 2,3 Meter Durchmesser in 24 Stunden 300 Kubikmeter trübstes Wasser in klares Wasser verwandelte. Das zu filtrirende Wasser fliesst durch das Rohr *A* in den Trichter *B*, in dessen Mitte die Welle *C* steht, welche mittels

---

1) R. Weber, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 38.

2) Friedrich, Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 45; Polyt. Centralbl. 1865 p. 553; Chem. Centralbl. 1865 p. 624 u. 976 (*bis* !); Polyt. Notizbl. 1865 p. 300; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 338.

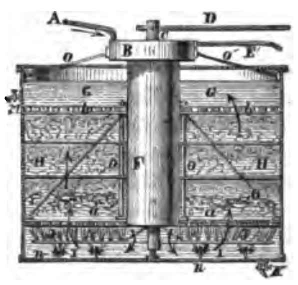
3) Schulze, Verhandlungen zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1864 p. 270; Dingl. Journ. CLXXVI p. 77; Kurhess. Gewerbebl. 1865 p. 596; Polyt. Notizbl. 1865 p. 181; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 166.

4) R. Daelen, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 1865 p. 390; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1423.

5) Rivier, Génie industriel 1865 Août p. 89; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 101; Polyt. Centralbl. 1866 p. 249.

der Stange *D* umgedreht werden kann. An dem Trichter ist ein Rohr *E* angebracht, durch welches, wenn der Trichter nicht schnell genug alles empfangene Wasser an das Filter abgeben kann, der Ueberschuss desselben abfliesst. Das Wasser gelangt aus dem Trichter in die hohe Säule *F* und von da in den unteren Raum *I*. Ueber diesem Raume sind zwei durchlöcherte Scheidewände *a* und *b* angebracht, welche die filtrirenden Substanzen *H* zwischen sich einschliessen. *G* ist das filtrirte Wasser, welches man bei *M* ausfliessen lassen kann. An der Axe *C* sind Arme befestigt, welche Bürsten *J* tragen, um den Siebboden *a* zu reinigen, und behufs leichterer Bewegung mit Rädern versehen sind. Durch den Hahn *K* kann man, wenn man die Reinigung vornimmt, das schmutzige Wasser ablassen. Die Stangen *o* und *o'* dienen dazu, die Siebböden und die hohle Säule sicherer in ihrer Lage zu erhalten. Die filtrirenden Stoffe, welche das Wasser in der Richtung von unten nach oben durchdringt, bestehen aus: 1) einem Filz; 2) einer Schicht von Schwämmen; 3) darüber angebrachten Schichten von Kohle und bei den grösseren Apparaten Sand oder Kies. Der Filz ist über einen eisernen oder hölzernen Rahmen gespannt; zwischen dem Filz und der ersten Lage von Schwämmen befindet sich ein Drahtgewebe. Der Filz gewährt den doppelten Vortheil, eine sehr dichte Schicht zu bilden und eine Capillarwirkung auf das Wasser auszuüben, so dass er dem Aufsteigen desselben nicht nur keinen Widerstand entgegen setzt, sondern es sogar befördert und beschleunigt; ebenso wirken auch die Schwämme. Die in dem Wasser schwebenden Unreinigkeiten werden dagegen von dem Filz zurück gehalten und sinken auf den Boden des Apparates. Wenn man denselben reinigen will, lässt man das Zufliessen von Wasser durch *A* aufhören, setzt die Axe *C* und dadurch den Bürstenapparat in Bewegung und öffnet den Hahn *K*. Das gesammte Wasser fliesst nun durch denselben aus und nimmt die Unreinigkeiten mit sich fort. Von Zeit zu Zeit muss man jedoch den Apparat aus einander nehmen, um die filtrirenden Substanzen vollständiger zu reinigen oder sie zu erneuern.

Fig. 30.



Ungeachtet zahlreicher Untersuchungen über den **Einfluss von bleiernen Wasserleitungsröhren** auf das Wasser von Graham, Miller und A. W. Hofmann[1]), Nevins, Noad,

1) Jahresbericht 1858 p. 436.

J. Smith, Horsford[1]), Medlock[2]), Calvert[3]) u. A. ist die Frage immer noch als eine offene zu betrachten. Selbst Kersting's Arbeiten[4]) sind noch zu keinem Abschlusse gelangt. Wichtige Beiträge zu der vorliegenden Frage hat nun Fr. Varrentrapp[5]) geliefert. Zunächst beleuchtet er Kersting's Untersuchung, in welcher gesagt wird, dass bislang schädliche Wirkungen der Anwendung von Bleiröhren für Wasserleitungen nicht beobachtet sind, obwol z. B. schon mehrere Jahre alte Bleileitungen dauernd zur Aufnahme von Trinkwasser benutzt wurden. Er nimmt nach seinen Versuchen an, dass in der Regel Wasser, welches in Bleileitungen gestanden hat, nicht frei von Blei sei, dass aber die Menge, welche aufgelöst werde und zum Genusse gelange, zu gering sei, als dass dieselbe der menschlichen Gesundheit nachtheilig werde. Aus der Abnutzung der in Riga in einer Holzleitung stellenweise eingeschalteten Bleiröhren berechnet K., dass „jeder Einwohner dreissig Jahre lang täglich $^1/_{100}$ Gran bekommen habe." Es liessen sich leicht gegen diese Rechnung Einwände erheben; z. B. nicht alles Blei, welches sich oxydirte, löste sich in dem Wasser, im Gegentheil ein grosser Theil der gebildeten Bleisalze setzte sich in den Reservoirs u. s. w. ab. Ferner kann man auch nicht zugeben, dass das Einfüllen von Wasser aus verschiedenen Quellen in Bleiröhren, Verschliessen und Stehenlassen vollständig den in grösseren Röhrenleitungen statthabenden Vorgang reproducire. Denn grössere Leitungen pflegen nicht ganz aus Blei hergestellt zu werden. Die grösseren Stränge der neueren Leitungen sind meistens gusseiserne Röhren, bei älteren finden sich nicht selten Holz- und Kupferröhren eingeschaltet. Kersting zeigt selbst, dass das Wasser aus den eisernen und kupfernen Röhren Metall löst, und zwar aus ersteren mehr dem Gewicht nach als aus bleiernen und kupfernen, so wie dass von letzteren besonders viel bei Gegenwart von salpetersaurem Ammoniak in Lösung übergeht. Nun ist aber sehr fraglich, ob ein Wasser das Eisen aufgelöst enthält, sich nicht ganz anders gegen Blei verhält, als wenn das Eisen nicht vorhanden wäre. Mit Kupfer kommt das Wasser wol auch stets in Berührung, wenn man die messingenen Hähne u. s. w. als solches gelten lassen will. Wenn aber Kupfersalze in dem Wasser gelöst sind, so wird dieses Metall durch metallisches Blei sicher niedergeschlagen und wahrscheinlich eine entsprechende Menge

---

1) Jahresbericht 1858 p. 437.
2) Jahresbericht 1858 p. 438.
3) Jahresbericht 1861 p. 497.
4) Jahresbericht 1863 p. 573.
5) Fr. Varrentrapp, Mittheil. für den Gewerbeverein in Braunschweig 1864 p. 27; Dingl. Journ. CLXXV p. 286; Polyt. Centralbl. 1865 p. 599; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 187.

Blei gelöst. Es kann daher sehr wohl sein, dass ein Wasser an und für sich nur wenig Blei löst, wenn man es in einer Bleiröhre stehen lässt; dasselbe Wasser aber zugleich in Berührung mit Kupfer kann beträchtliche Mengen Blei in Lösung überführen. Auf diese Weise liessen sich vielleicht die widersprechenden Angaben erklären, wonach Viele gefunden haben, dass Wasser, welches salpetersaures Ammoniak enthält, die Lösung des Bleies leichter bewirkt als davon freies Wasser, während Kersting gefunden hat, dass der Zusatz dieses Salzes die Lösungsfähigkeit des Wassers für Blei nicht nennenswerth steigert. Man könnte ferner daran denken, dass Wasser, welches salpetersaures Ammoniak enthält, wahrscheinlich ursprünglich nur kohlensaures Ammoniak enthielt, dass die theilweise Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure noch in den Röhren fortdauert und dass das Blei weit löslicher in einem Wasser ist während der Dauer dieses Oxydationsprocesses, als in einem destillirten Wasser, dem man reines salpetersaures Ammoniak zusetzt.

Der Verf. beabsichtigt in dieser hochwichtigen Frage dadurch nur anzudeuten, dass es ihm viel sicherer scheint, die Entscheidung d ser Frage herbei zu führen, indem man Wasser aus vielen verschiedenen städtischen Leitungen auf seinen Bleigehalt untersucht und sich dadurch überzeugt, ob überall, oder an vielen Orten, oder vielleicht auch nur an einzelnen unter besonderen Umständen Blei in dem Wasser enthalten ist, welches in regelmässig benutzten Bleileitungen einige Stunden verweilt, als wenn man im Kleinen Versuche anstellt, bei denen man nicht alle in der Praxis vorkommenden Verhältnisse zur Geltung bringen kann, wahrscheinlich sogar einige der mitwirkenden Ursachen, die vielleicht die Lösung befördern oder verhindern, nicht kennt, also auch nicht bei dem Versuch in Mitthätigkeit bringt. Es ist in Braunschweig vorgekommen, dass eine Leitung von Bleiröhren aus einem in sandigem Boden gelegenen Brunnen jahrelang in ein Haus ein Wasser lieferte, welches zu keinen Ausstellungen Anlass gab. Plötzlich war das Wasser so bleihaltig, dass man den Metallgehalt schmeckte und Schwefelwasserstoff es so stark färbte, dass sich nach einiger Ruhe schwarze Flocken von Schwefelblei ausschieden. Das Wasser war früher nicht untersucht, es enthielt aber nach der Zeit bedeutende Mengen von salpetersaurem Ammoniak. Die Ursache der Veränderung scheint sich später aufgeklärt zu haben. 200 Fuss etwa entfernt von dem Brunnen hatte in demselben Garten früher ein kleines Haus gestanden. Man hatte es entfernt, ohne die Keller, Abtrittsgrube u. s. w. auszugraben, und den Boden mit Erde geebnet und bepflanzt. Zu der Zeit, als man den Bleigehalt im Wasser bemerkte, beobachtete man eine Senkung nicht allein neben dem Brunnen, sondern auch Risse und Senkungen in dem Erdboden über jenen zurück-

gebliebenen Fundamenten. Es scheint daher ein Zerdrücken der Fundamente der Abtrittsgruben stattgefunden zu haben, ein starker Wasserzufluss von dort nach dem Brunnen zu eingetreten zu sein. Dass das Wasser nicht übelriechend wurde, kann bei der Filtration durch eine 200 Fuss dicke Schicht Sand nicht überraschen. Die geringe Absorptionsfähigkeit des Bodens für Salpetersäure ist bekannt, daher ihr Verbleiben in dem Wasser. Möglich, dass auch andere Salze mit nach dem Brunnen gelangten. Kersting's Vorschlag, das Wasser aus Bleiröhrenleitungen durch Kohlenfilter laufen zu lassen, ist zu empfehlen und weder unverständlich noch kostspielig. Man kann entweder über den Wasserreservoiren (die beiläufig bemerkt *nie* aus Blei, Zink oder Kupfer hergestellt werden sollten, weil dies des hier unvermeidlichen Luftzutrittes halber viel gefährlicher ist) ein Gefäss anbringen, welches man mit gröblichem Kohlenpulver anfüllt, oder sich auch der plastischen [1]) bedienen, um vor jedem Gehalt des Wassers an Blei vollkommen gesichert zu sein.

Wenn Kersting berechnet, dass die Rigaer Wasserleitung künftighin Veranlassung sein werde, dass durchschnittlich 6 Gran Blei von jedem Einwohner jährlich getrunken werden würden, so könnte man dazu bemerken, dass bei den grossen Multiplicationen, welche zu dieser Zahl führen, ein kleiner analytischer Fehler leicht zu einer sehr viel kleineren oder zur doppelten Menge führen könnte, dass verschiedene Bedingungen den Bleigehalt vermehren oder verringern könnten, z. B. wie er selbst andeutet, je nachdem viel oder wenig Wasser täglich durch die Leitung abgezapft würde, und dass der Salzgehalt des Wassers im Winter und Sommer meist sehr verschieden zu sein pflegt. Dass durch die angegebenen Mengen eine acute Vergiftung nicht hervorgerufen werden wird, wenn auch noch bedeutendere Schwankungen, als angedeutet wurden, stattfinden sollten, wird Jeder zugeben, schon der geringen Masse halber und nach der zahllosen Erfahrung bei allen städtischen Wasserleitungen; ob aber nicht dennoch ein auch noch so kleiner Bleigehalt des Wassers auf die Dauer dem menschlichen Körper nachtheilig sei, bleibt zweifelhaft, und es ist kein Gegenbeweis, wenn man anführt, dass alle neueren und viele älteren Wasserleitungen, ebenso gut wie die meisten mit bleiernen oder kupfernen Röhren hergestellten Brunnen, Wasser mit Spuren von Gehalt an diesen Metallen liefern. Denn es ist völlig unbekannt, ob nicht seit lange fortdauernd bei empfindlicheren Naturen manche Leiden eben von dem Bleigenuss im Wasser abhängen. Der Verf. wiederholt es, die allgemeine Anwendung von Kohlenfiltern ist auf's Dringlichste

---

1) Jahresbericht 1864 p. 513. (Vergl. auch Gewerbebl. für Kurhessen 1864 p. 461 und Polyt. Notizbl. 1864 p. 373.)

zu empfehlen. Nachtheil können diese nicht bringen, und die Umstände, unter denen Bleigehalt vorhanden sein und schädlich werden kann, sind bis heute nicht mit voller Sicherheit ermittelt. Da aber ein praktischer Vorschlag, welcher die Berührung von Blei und Kupfer mit dem Wasser vermeiden liesse, nicht bekannt geworden, so bleibt nichts übrig, als ein Mittel anzuwenden, welches die etwa gelösten Metalle vor dem Gebrauch des Wassers entfernt, und dazu ist das Kohlenfilter vollkommen geeignet, weder umständlich noch theuer in der Anwendung.

Auch Stolba [1]) beschäftigt sich mit Versuchen über das Verhalten von *destillirtem* Wasser zu reinem Blei, wobei er fand, dass beim Kochen von laminirtem oder granulirtem Blei mit destillirtem Wasser eine sehr schwache, aber anhaltende Wasserstoffentwickelung stattfand.

γ) Kälte- und Eiserzeugung. Ueber die praktische Anwendung der Eismaschinen liegen Notizen von H. Grüneberg [2]) vor. A. C. Kirk [3]) (in Bathgate) liess sich als Nachtrag zu seiner Eismaschine [4]) ein neues Patent (in England) geben auf eine Erfindung, welche zum Zwecke hat, das künstlich erzeugte Eis durchsichtiger und fester als bisher darzustellen; hierzu wird ein Gefäss, welches aus einem guten Wärmeleiter (z. B. Eisen- oder Kupferblech) besteht und mittelst einer Kältemischung auf einer Temperatur unter 0° erhalten wird, theilweise in ein anderes Gefäss getaucht, welches Wasser in beträchtlich grösserer Menge enthält, als man gefrieren lassen will. Auf diese Weise bildet sich an der Aussenseite des eingetauchten Gefässes Eis, welches viel durchsichtiger und fester als das bisher auf künstlichem Wege dargestellte ist. Fig. 31 zeigt einen solchen Apparat im verticalen

Fig. 31.



Durchschnitt. *A, A* ist ein Gefäss von Holz (oder einem sonstigen schlechten Wärmeleiter), welches Wasser enthält, wovon nur ein Theil in Eis verwandelt werden soll. *B, B* ist ein kleineres Gefäss von

1) Stolba, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 114.
2) Jahresbericht 1865 p. 289.
3) A. C. Kirk, Practical Mechanic's Journ. 1865 April p. 20; Dingl. Journ. CLXXVII p. 230.
4) Jahresbericht 1864 p. 503.

Eisen- oder Kupferblech, welches auf eine geringe Tiefe in das Wasser des ersteren Gefässes eintaucht oder dasselbe blos mit seiner Bodenfläche berührt. Der Boden des Gefässes *B* wird auf einer Temperatur unter 0° mittelst einer Kältemischung erhalten, welche man durch das Rohr *E* in dieses Gefäss einfliessen und durch das Rohr *D* ablaufen lässt; es bildet sich dann bald Eis an der unteren Seite dieses Gefässes, bei *C*. Das Eis lässt sich vom Boden des Gefässes *B* leicht mechanisch ablösen, oder dadurch, dass man in dieses Gefäss ein wenig heisses Wasser giesst.

Von Frankreich aus wird gegenwärtig „*Unglaubliches*" über neue Eiserzeugungsmethoden berichtet, so behauptet Abbé Moigno[1]), Ménard habe eine Eismaschine construirt, in welcher das Eis mittelst Amyloxyd (!) bereitet werde. Die Maschine unterscheide sich von der Aether- und Ammoniakmaschine, dass sie gar keine Pumpe braucht. Der Amyläther wird wie gewöhnlich aus Amylalkohol (Fuselöl) mittelst Schwefelsäure dargestellt, gereinigt und unter einem Druck von 5 bis 7 Atmosphären in einen Behälter unter dem Cylinder gebracht, wo er auch wieder flüssig gemacht wird, nachdem er in den gasförmigen Zustand übergegangen ist und zur Gaserzeugung gedient hat. Aus diesem Gefässe lässt man ihn durch einen Hahn in Schlangenröhren treten, welche viereckige, mit dem reinen zur Eisbereitung dienenden Wasser gefüllte Gefässe umgeben und in Salzwasser liegen, das weit schwerer gefriert als reines Wasser. Aus den Schlangenröhren tritt der Amyläther nach und nach in drei grosse mit Schwefelsäure gefüllte Cylinder, wo er absorbirt wird. Der eine Cylinder ist stets mit concentrirter Lösung von Amyläther gefüllt, welcher letztere durch die Wärme, welche überhitzter Dampf herbeiführt, wieder gewonnen werden kann; der zweite Cylinder nimmt den Amyläther auf und der dritte giebt seinen Aether ab. Die fragliche Maschine ist für Mexico bestimmt: eine zweite, die 400 Pfund Eis stündlich liefern soll, ist zur Concentration des Meerwassers behufs der Gewinnung von Kali-, Natron-, Magnesia- etc. Salzen bestimmt. (Es gehört fürwahr eine freche Stirn oder ein hoher Grad von Unwissenheit dazu, solche Behauptungen in die Welt zu schicken! d. Red.) Wie es in Wahrheit (!) mit der Eismaschine von Tellier[2]) steht (welcher vor einigen Jahren mittelst Methylamin[3]) Eis erzeugen wollte) sei gleichfalls dahingestellt. Die neue Maschine beruht auf der Anwendung von Methyloxyd. Der zur Darstellung des Methyläthers selbst angewendete Apparat besteht

1) Les Mondes 1865 p. 521; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 385.

2) Tellier, Les Mondes 1865 p. 573; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 424.

3) Jahresbericht 1862 p. 530.

aus zwei Theilen; in dem einen wird der gasförmige Methyläther dargestellt, in dem andern derselbe flüssig gemacht. Der Methyläther wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylalkohol (Holzgeist) dargestellt, indem ein Gemisch von etwa gleichen Theilen beider Körper erwärmt und, wenn die Temperatur auf ca. 120° C. gestiegen ist, ein ununterbrochener Strom von Methylalkohol zugeleitet wird. Der entwickelte Aether wird gewaschen und in einem letzten Gefäss gesammelt. Die Ueberführung dieses Aethers in den flüssigen Zustand ohne Anwendung eines zu hohen Druckes oder einer zu hohen Temperatur kann auf zwei Weisen bewirkt werden. Die Aetherdämpfe werden über Schwefelsäure oder über Alkohol aufgefangen, dann durch Zusatz von Wasser oder eine doppelte Destillation, die eine besondere Operation, die Uebersättigung, einschliesst, davon getrennt und endlich rein und flüssig in einem hermetisch verschlossenen Behälter gesammelt. Trennt man durch Wasserzusatz, so wendet man vorzugsweise Alkohol zum Auffangen der Aetherdämpfe an; ist dieser gesättigt, so bringt man in die Mischung Wasser, Glycerin oder irgend einen andern Körper, zu dem Alkohol eine grössere Verwandtschaft als der Aether hat und in dem letzterer sich weit weniger leicht löst. Sobald das Wasser in das Gemisch eintritt, verbindet es sich mit dem Alkohol, der sich sofort von dem Aether trennt; letzterer schwimmt als ölige Schicht auf dem Gemisch von Alkohol und Wasser. Der Aether wird dann abgezogen und ist, nachdem er, wenn nöthig, über einer trocknenden Substanz gereinigt ist, zur Verwendung fertig, während der verdünnte Alkohol rectificirt wird. Wird der Aether mittelst Uebersättigung condensirt, so ist statt des Alkohols besser Schwefelsäure anzuwenden, oder vielmehr mit Methyläther verbundene Schwefelsäure. Die Aetherdämpfe lösen sich in dieser Säure bei ziemlich niedriger Temperatur; wird die gesättigte Flüssigkeit dann auf circa 120° C. erwärmt, so giebt sie die aufgenommenen Dämpfe langsam ab und zwar um so leichter, je geringer der Druck ist, der 2 Atmosphären nicht zu überschreiten braucht. Anderseits aber ist dieser Druck zur Condensirung des Aethers nicht geeignet. Die entwickelten Dämpfe werden daher in schon mit Methyläther gesättigte Schwefelsäure geleitet und übersättigen diese unter ziemlich bedeutendem Druck. Wird diese Flüssigkeit einer zweiten Destillation unterworfen, so entwickelt sie in Folge ihrer Reichhaltigkeit und eines Druckes von 4—5 Atmosphären hinreichend Aether für eine leichte Condensirung, der dann in Gefässen von entsprechender Festigkeit aufbewahrt und industriell verwendet werden kann.

Eine Verwendungsweise des Aethers ist die künstliche Erzeugung von Eis und Frost, zu der er wegen seiner leichten Verdampfungsfähigkeit ausgezeichnet geeignet ist. Nimmt man aus einem der oben

erwähnten Apparate einen Behälter mit flüssigem Methyläther, verbindet man damit ein Schlangenrohr, das in Wasser getaucht und am vordern Theil mit einem Hahn versehen ist, so wird, wenn dieser Hahn geöffnet wird, der im Behälter unter einem Druck von 4 — 5 Atmosphären flüssig gehaltene Aether Gasform in das Schlangenrohr strömen, wo nur der Atmosphärendruck vorhanden ist, und aus diesem in die Luft. Durch diese schnelle Verdampfung wird dem Schlangenrohr und dem umgebenden Wasser Wärme entzogen, also so lange Eis gebildet werden, als der Behälter noch Aether liefert, der aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht. Diese Arbeitsmethode würde aber den vollständigen Verlust des Aethers bedingen, also sehr theuer kommen. Dieser Verlust kann aber einfach dadurch beseitigt werden, dass die Aetherdämpfe ähnlich wie oben erwähnt in Alkohol oder in mit Methyläther verbundene Schwefelsäure geleitet und wie oben behandelt werden. Um also Eis ohne Maschinen darzustellen, braucht der Consument nur ein Kühlgefäss zu haben, durch welches eine Schlangenröhre geht und mit dem einerseits ein Gefäss mit flüssigem Aether, anderseits ein solches mit Methyläther-Schwefelsäure zum Auffangen der Dämpfe verbunden ist; um Eis zu erzeugen ist einzig und allein das Oeffnen des Hahnes nöthig, durch den Methyläther in das Kühlgefäss gelangt. Der flüssige Aether müsste natürlich von Zeit zu Zeit erneuert werden und zwar entweder von einer Centralfabrik aus, oder es könnte der Consument auch beliebig einen kleinen Aetherproduktionsapparat oder besser blos einen Theil desselben zur Wiedergewinnung des Aethers aus der Methyläther-Schwefelsäure bei sich aufstellen.

δ) Desinfection und gewerbliche Hygiene. Unter allen Vorschlägen, welche in neuerer Zeit behufs der Desinfection von Senkgruben gemacht worden sind, verdient das vollständig praktische Desinfectionssystem des Prof. Alex. Müller[1]) (in Stockholm), das durch O. Schür in Stettin wesentlich verbessert wurde, die grösste Aufmerksamkeit und praktische Verbreitung. Das angewendete Desinfectionspulver besteht aus 20 — 35 Th. gebrannten Kalkes (in gröblichen Stücken) und 2 Th. trocknen Holzkohlenpulvers. Der Kalk absorbirt die Feuchtigkeit, während die Kohle die Gase in sich aufnimmt; hierdurch entsteht so werthvoller Dünger, dass derjenige, welcher die Excremente abholt, nicht nur die kostenfreie Abfuhr, sondern auch noch die Lieferung des Desinfectionspulvers bewirken kann. Dieser geruchlose Dünger kann ohne Unannehmlichkeit für die Haus-

---

1) Al. Müller und Schür, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 78; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 614; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1575; Kurhess. Gewerbebl. 1865 p. 668; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 362.

bewohner oder die Passanten der Strasse zu jeder Tageszeit abgefahren werden. Die Stettiner Polytechnische Gesellschaft liess in einer Anzahl von Häusern praktische Versuche anstellen und setzte, veranlasst durch den Einwand einiger Mitglieder, „dass Mancher aus Bequemlichkeit die Aufstreuung des Desinfectionspulvers unterlassen und daran die praktische Durchführung des Müller-Schür'schen Systems scheitern würde," einen Preis von 100 Thlr. Gold für die Erfindung eines Apparats aus, der das Aufstreuen des Desinfectionspulvers ohne wirkliche menschliche Hülfe bewirke. Von den zahlreichen Lösungsversuchen wurde der von dem Mühlenbescheider W. Reincke (aus Friedrichsberg) construirte Apparat als der einfachste und praktischste mit dem Preise gekrönt.

Die Anwendung des Systems ist nach Schür in folgender Weise zu bewerkstelligen: Zur Placirung einzelner mit dem Selbststreuapparat versehener Closets bedarf es keiner besondern Erläuterung, da sie einfach nur an einer passenden Stelle aufgestellt zu werden brauchen; auch können dieselben bei etwa eintretenden Krankheitsfällen, ohne dass man deshalb Unannehmlichkeiten zu befürchten hat, ruhig in Wohn- oder Krankenzimmer placirt werden. Die innere Einrichtung ist auf Trennung des Festen vom Flüssigen basirt. Ein inwendig emaillirter Eimer aus dünnem Eisenguss, vorn mit trichterförmigem Ansatz zur Aufnahme des Urins, (diese Eimer werden bereits in Neusalzwerk bei Glogau angefertigt), vertritt die Stelle des bisherigen Holz- oder Zinkeimers im Nachtstuhl. Ein nierenförmiges sich an den Eimer anschmiegendes Gefäss aus demselben Metall ist bestimmt den Urin aufzufangen und lässt sich von Zeit zu Zeit nach Bedürfniss durch eine Klappe zum Entleeren fortnehmen. Am Sitz des Nachtstuhles ist das Reservoir des Desinfectionspulvers mit dem Mechanismus für die selbstthätige Bestreuung angebracht, welche erfolgt, sobald der auf der Brille Sitzende von dieser sich erhebt, d. h. sobald die bewegliche Brille durch eine Sprungfeder in die Höhe gehoben wird und dadurch den Mechanismus der Bestreuung in Thätigkeit setzt. Die emaillirten Eimer bilden an sich, in einen alten Nachtstuhl gestellt, ein Trennungssystem nach Müller-Schür'schem Princip, natürlich ohne Streuapparat, weshalb hierbei Jeder selbst das Desinfectionspulver über die entleerten Fäces streuen muss. Dergleichen fertige Closets werden in Stettin bei A. Töpfer und Moll und Hügel, in Berlin beim Hoflieferant C. Geissler vorräthig gehalten. Der Urin solcher einzeln stehender Closets muss alle Tage wie die Nachtgeschirre ausgegossen werden, während der etwa 1 Kubikfuss haltende Eimer für eine Familie von 5 Personen mindestens 4 Wochen ausreicht. Der Streuapparat ist solid und einfach construirt, so dass man nicht befürchten darf, dass derselbe seinen Dienst versagen wird. Die Menge des durch

denselben bei einmaligem Gebrauch gestreuten Pulvers beträgt etwa 1 Loth, also für eine Familie von 5 Personen pro Jahr 50—60 Pfd.; 100 Pfd. des Streupulvers kosten 25 Sgr. bis 1 Thlr. Dasselbe besteht aus 100 Th. gröblich gepulverten gebrannten Kalk und 15 Th. fein gepulverter ganz trockener Holzkohle und muss der grössere Vorrath stets an einem recht trocknen Orte aufbewahrt werden.

Da die im Eimer auf diese Weise bestreuten Fäces völlig desinficirt sind, so ist das Austragen eines vollen Eimers durchaus nicht mit irgend welchen Unannehmlichkeiten verbunden; es geschieht am einfachsten auf folgende Weise: Die Fäces des im Closet befindlichen Eimers werden durch Umstülpen in einen andern Eimer geschüttet und dieser wieder in eine auf dem Hofe des Hauses in einem bedeckten Raume aufgestellte Tonne entleert und wenn nöthig, noch mit etwas Desinfectionspulver bestreut, deren Inhalt von Zeit zu Zeit von einem Landwirth oder einem Düngerfabrikanten abgeholt wird. Am Boden des mit dem Streuapparat versehenen Closets müssen vier $^1/_2$ Zoll weite Blechtüllen und an der Hinterwand unmittelbar unter dem Streuer eine 2zöllige Tülle zur Ventilation angebracht werden, welche letztere mit einem conischen Rohre in Verbindung zu setzen oder durch die Aussenwand zu leiten ist, damit die bei ihrer Entleerung blutwarmen Excremente innerhalb keine Wassertropfen ansetzen. Da es nicht füglich praktisch ausführbar ist, die Filtration des Urins durch Torfgrus innerhalb solcher einzeln stehender Closets vorzunehmen, um die für die Landwirthschaft werthvollen Stoffe des erstern durch letztern absorbiren zu lassen, so muss dies auf dem Hofe des Hauses in einem sogenannten Pissoir auf folgende Weise geschehen: Ein aus grobem Weidengeflecht bestehender (Schwefelsäure-) Korb wird zu $^3/_4$ mit Torfgrus gefüllt, der mit Abgängen aus Sodafabriken oder dem Nebenprodukt der Mineralwasserfabriken (saurer schwefelsaurer Magnesia) oder endlich mit dem Sauerwasser der Oelraffinerien und dergl. gemischt ist. Der Korb wird dann so auf einige Steine gestellt, dass die unten durchsickernde, nicht mehr riechende Flüssigkeit in den Rinnstein laufen kann. Ueber diesen präparirten Torfgrus werden sämmtliche Urinmengen des Hauses ausgegossen. Die Erneuerung des Torfgruses, der ebenfalls vom Landwirth oder Düngerfabrikanten abgeholt wird, geschieht je nach der Grösse des Hauses nach 4—6 Wochen. Vorhandene Retiraden etc. mit darunter befindlichen Senkgruben können gleichfalls ohne erhebliche Kosten für dieses System umgearbeitet werden. Seit einem Jahre ist dieses Müller-Schür'sche System in Stettin praktisch nach den verschiedensten Arten in kleinerm und grösserm Maassstab zur grossen Befriedigung Aller, die es besitzen, ein- und durchgeführt worden, und es ist nicht schwer, demselben die grösste Zukunft zu prophezeien, namentlich wenn die heilsame Reaktion, welche sich allerorts gegen die

Waterclosets und das Kanalisirungssystem bemerkbar gemacht, erst mehr Boden gewonnen haben wird.

R. Schmidt[1]) (in Berlin) hat ein Werk über Verwerthung der Dungstoffe in grösseren Städten veröffentlicht, Thiel[2]) (in Darmstadt) eine Abhandlung über Desinfection (bei welcher Gelegenheit auch an die Artikel M. von Pettenkofer's in der Augsburg. Allgem. Zeit. des Jahres 1865 erinnert sei), H. Hirzel[3]) (in Leipzig) über die Verwerthung, resp. Verarbeitung der Produkte der (Leipziger) Wasenmeisterei (Scharfrichterei).

---

1) R. Schmidt, Die Abfuhr und Verwerthung der Düngstoffe etc., Berlin 1865, Wiegand und Hempel. (Auszüge daraus in Dingl. Journ. CLXXVIII p. 313; Polyt. Centralbl. 1866 p. 125.)

2) Thiel, Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1866 Nr. 2 p. 9—12.

3) H. Hirzel, Blätter für Gewerbe, Technik und Industrie, Bd. I Nr. 6 p. 85—91.

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

(Flachs, Baumwolle, Wolle, Seide, Farbstoffe — chemische, vegetabilische und animalische —, Färberei, Zeugdruck, Papierfabrikation.)

Baumwolle und Hanf.

F. Crace-Calvert[1]) studirte die Einwirkung von kieselsaurem und kohlensaurem Natron auf die Baumwollfaser. Den Impuls dazu gaben Baumwollwaaren, welche in Ballen verpackt vor zwei Jahren nach Süd-Afrika gegangen waren, dort aber in so verdorbenem Zustande angekommen waren, dass sie als unverkäuflich nach England zurückgeschickt werden mussten. Die äusseren Schichten der Waaren zeigten sich bei der Besichtigung fleckig und schmutzig, während die inneren wohlerhalten waren. Erstere hinterliessen bei der Verbrennung 8,29 bis 8,59 Proc. einer Asche, die 2,94 Proc. unlösliche Kieselsäure, 2,35 Proc. kieselsaures Natron, 1,77 kohlensaures Natron und 1,23 Proc. andere Salze enthielt. Die wohlerhaltenen Stücke hinterliessen dagegen blos 0,55 bis 0,65 Proc. Asche. Hieraus geht hervor, dass die beschädigten Stücke mit kieselsaurem Natron geschlichtet worden waren, welches eine theilweise Zersetzung erlitten hatte, während die unbeschädigten auf gewöhnliche Weise mit stärkemehlhaltigen Substanzen geschlichtet worden waren. Von den Stücken, die die äusseren Schichten des Ballons bildeten, und die, wie schon erwähnt, beschädigt waren, zeigten die Falten eines und desselben Stückes, welche mehr nach dem Aeussern des Ballens zu lagen, immer noch eine verhältnissmässige Haltbarkeit, verglichen mit den mehr nach Innen zu liegenden Falten desselben Stückes. Die Analyse dieser getrennten Theile zeigte:

---

1) F. Crace-Calvert, Journ. of the chemic. Soc. (2) 1865 III March p. 70; Polyt. Centralbl. 1866 p. 57; Chem. Centralbl. 1865 p. 973.

	Innere Falten.	Aeussere Falten.
Unlösliche Kieselsäure	4,81	7,08
Kieselsaures Natron	2,53	0,20
Kohlensaures Natron	1,60	0,47
Andere Salze	0,65	0,55

Die Betrachtung dieser Zahlen lässt sofort die beträchtliche Zunahme der unlöslichen Kieselsäure, und die dafür entsprechende Abnahme des kieselsauren Natrons in den ganz verdorbenen Stücken wahrnehmen. Man bemerkt ferner das Verschwinden von 1,13 Proc. oder von mehr als $^2/_3$ des ganzen Betrages von Soda, und es geht aus diesen Resultaten hervor, dass wahrscheinlich Anfangs alle Kieselsäure mit Natron verbunden gewesen sein muss, dass aber unter dem Einflusse der Kohlensäure der Atmosphäre das kieselsaure Salz zu kohlensaurem Natron und zu unlöslicher Kieselsäure zersetzt worden ist, während in den inneren, vor dem Einflusse der Atmosphäre mehr geschützten Theile diese Zersetzung nicht so vollständig vor sich gehen konnte. Es sind also demnach wahrscheinlich zwei Umstände, die zur Zerstörung der Faser hier beigetragen haben: 1) die directe Einwirkung des kohlensauren Natrons und 2) die durch die Entstehung dieses Salzes und der freien Kieselsäure bewirkte Ausdehnung des Zellgewebes, welches dadurch zerplatzt und seine Haltbarkeit verliert. Ueber den Verbleib des verschwundenen kohlensauren Natrons ergab die Untersuchung des Papier- und Leinwandumschlages der Ballen Auskunft, indem letztere aus den Stücken, mit denen sie unmittelbar in Berührung gewesen waren, das Natron zum grössten Theile herausgezogen hatten.

Barral[1]) berichtet über die Maschinen zur Hanfbereitung ohne vorgängiges Rösten, wie solche bei Léoni und Coblenz in Vaugenlieu bei Compiègne in Anwendung sind.

Wolle.

M. Elsner[2]) (von Gronow) stellte Untersuchungen über das Wollhaar an, die sich auf die Anwendung des Mikroskopes, auf den Verlust der Wollen bei der Entfettung durch Schwefelkohlenstoff und auf das Verhalten des Wollhaares im polarisirten Lichte erstrecken. In letzterer Hinsicht scheint ein unterscheidendes Merkmal auf die

1) Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 705; Polyt. Centralblatt 1866 p. 1.

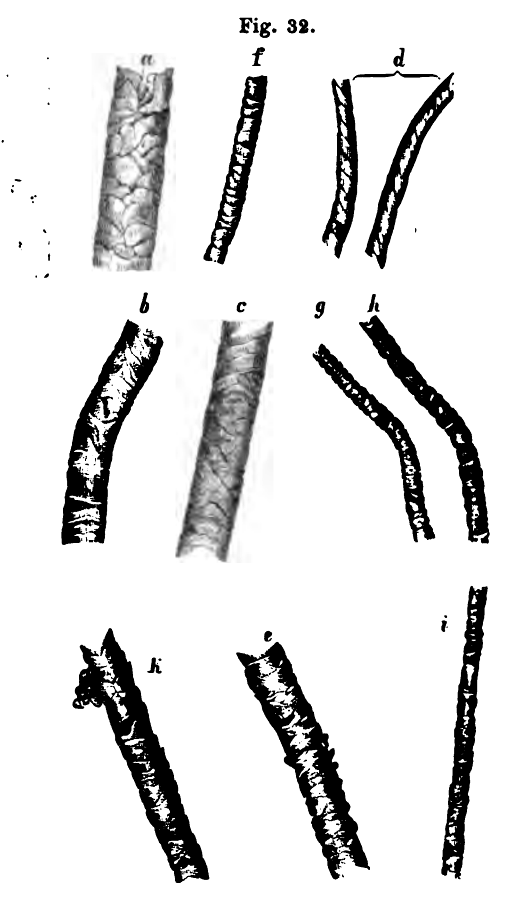
2) M. Elsner, Wochenblatt zu den preuss. Annalen der Landwirthschaft 1864 Nr. 37; 1865 Nr. 16; im Auszuge Dingl. Journ. CLXXVI p. 311—320.

Anwendung des polarisirten Lichtes begründet werden zu können, in Beziehung auf den Verlust, den die Wollen durch die Entfettung erleiden, fand sich, dass der Verlust betrug bei

gewaschenen Wollen	15—70 Proc.
ungewaschenen Wollen (*laines en suint*)	50—80 „
langen Kammwollen bis zu	18 „

Von der mikroskopischen Untersuchung, bezüglich deren auf die interessante Abhandlung verwiesen sei, seien nur die Abbildungen der

Fig. 32.



verschiedenen Wollhaarsorten reproducirt. Fig. 32 *a*, *b* und *c* zeigen die Structur des gemeinen Wollhaares bei den verschiedenen Sorten, *d* Hasenflaum, *e* ein Mestizhaar im Uebergangstadium aus der ordi-

nären Wollbildung zur Flaumbildung, *f* Flaum von Donskoi-Wollen zu dem ordinären Haare *a* gehörig, *g*, *h*, *i* und *k* edle Wollhaare verschiedener Typen mit der diesem Haar eigenthümlichen Flaumbildung.

Seide.

Im südlichen Frankreich und in Algier sollen Acclimatisationsversuche [1]) mit einer neuen Seidenraupe, *Bombyx platensis* angestellt werden, die in verschiedenen Staaten Südamerikas sich findet. Sie nährt sich von den Blättern einer Mimosenart (*Mimosa platensis*), die nebenbei arabischen Gummi liefert und in einzelnen Theilen sehr gerbstoffreich sein soll.

Um beim Kochen der Seide die Qualität derselben möglichst wenig zu beeinträchtigen, wenden Gillet und Tabourin [2]) anstatt der üblichen Seife eine Lösung von kohlensaurem Natron und Pflanzenschleim (am besten den vom Leinsamen an). Die Verhältnisse sind 15—20 Proc. vom Gewicht der Seide an kohlensaurem Natron, Leinsamen 500—600 Grm. per Hektoliter Wasser. — Bolley [3]) bezweifelt den günstigen Erfolg dieser Vorschläge.

Farbstoffe, Färberei und Zeugdruckerei.

α) *Farbstoffe und Farbmaterialien.*

Theerfarbstoffe.

Der Bericht über die aus dem Theer stammenden Farbstoffe zerfällt der besseren Uebersicht halber in folgende Abtheilungen: *a*) *Darstellung der Roh- und Zwischenprodukte* (Benzol, Nitrobenzol, Anilin); *b*) *Anilinroth*; *c*) *Anilinviolett*; *d*) *Anilinblau*; *e*) *Anilingelb*; *f*) *Anilinorange*; *g*) *Anilinbraun*; *h*) *Anilinschwarz*; *i*) *Naphtylfarben*; *k*) *Farbstoffe aus Carbolsäure*; *l*) *Untersuchungen zur Kenntniss der Theerfarben*; *m*) *Prüfung und Anwendung derselben*; *n*) *Patentstreitigkeiten*; *o*) *Literatur über Anilinindustrie.*

a) *Darstellung der Roh- und Zwischenprodukte.* Gebr. Depoully [4]) haben über die Fabrikation des Anilin werthvolle Mittheilungen

---

1) Deutsche Industriezeitung 1865 p. 198. (Vergl. Jahresbericht 1855 p. 295; 1856 p. 295.)

2) Gillet und Tabourin, Dingl. Journ. CLXXVI p. 324.

3) Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1864 p. 168.

4) Gebr. Depoully, Bullet. de la société industr. de Mulhouse 1865 XXXV p. 217; Monit. scientif. 1865 p. 1032; Dingl. Journ. CLXXIX p. 213.



gemacht, die sich den Angaben von E. Kopp und Chateau etc.[1]) anschliessen. Wir geben aus der wichtigen Arbeit einen ausführlichen Auszug.

Die Bezugsquelle für die Theeröle, welche das Benzol und Toluol enthalten, ist der Steinkohlentheer, bei dessen Destillation ein leichtes Oel übergeht, welches aus drei Gruppen von Körpern besteht, nämlich 1) aus *flüssigen neutralen Kohlenwasserstoffen*, nämlich aus Benzol, Toluol, Cumol u. a., sowie eine geringe Menge eines festen Kohlenwasserstoffes, Naphtalin; 2) aus *Phenolen*, Körpern, welche zugleich die Rolle von Alkohol und Säuren spielen; Phenylsäure, Kresylsäure; 3) aus sehr geringen Mengen von *Basen*: Anilin, Picolin, Chinolin. Zur Gewinnung der zur Fabrikation der Anilinfarben verwendbaren Bestandtheile aus diesen Oelen müssen zunächst die Phenole aus denselben abgeschieden werden. Zu diesem Zwecke werden die Oele mit geringen Mengen Aetznatronlauge von 40° B. (oder von noch stärkerer Concentration) tüchtig durchgerührt. Man sondert die wässerige Schicht ab, welche die Phenole in Verbindung mit Natron enthält. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation sind die Oele vollkommen phenolfrei. Zuweilen werden vor diesem Processe die Oele durch rasches und kräftiges Umrühren mit einer geringen Menge Schwefelsäure von ihrem Gehalte an den oben genannten organischen Basen befreit. Dieses Waschen der Oele muss ihrer Rectification vorhergehen, da sich das Naphtalin von ihnen durch nochmaliges Destilliren weit leichter abscheiden lässt, wenn sie neutral sind. Hierauf müssen Benzol und Toluol von ihren Homologen, den anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen, getrennt werden. Diess geschieht gewöhnlich durch fractionirte Destillation, indem Alles, was zwischen 80 und 120° übergeht, für sich aufgefangen wird. Dieser Antheil kommt als Benzol in den Handel und wird (als Rohbenzol) zur Anilinfabrikation verwendet. Das Benzol (Rohbenzol) wird gewöhnlich mit Angabe eines auf die Verhältnisse der Siedepunkte bezüglichen sogen. *Procentgehalts*[2]) verkauft, und zwar meist als Benzol von 60 Proc. oder als solches von 90 Proc.; d. h. 60 Proc. oder 90 Proc. desselben destilliren bei einer unter 100° C liegenden Temperatur über. In den letzteren Jahren wurde vorzugsweise 90procentiges Benzol verwendet; seit einiger Zeit hat man indessen erkannt, dass das aus 60procentigem Benzol dargestellte Anilin einen reichlicheren Ertrag an Farbstoffen gewährt. Diese Benzole (Rohbenzole) bestehen fast ausschliesslich aus zwei verschiedenen Kohlenstoffen, aus dem eigentlichen Benzol und aus Toluol. Das Benzol (im engeren Wortsinne) destillirt bei 80° C.; mit Salpeter-

1) Jahresbericht 1864 p. 526 und 527.
2) Vergl. Stoess, Jahresbericht 1864 p. 529.

säure behandelt, giebt es Nitrobenzol, welches bei 213 °C. destillirt und bei der Behandlung mit reducirenden Substanzen Anilin giebt, welches bei 182 ° übergeht. Das Toluol geht bei 114 °[1]) über; durch Salpetersäure wird es in Nitrotoluol verwandelt, und aus diesem entsteht Toluidin, welches bei 182 ° siedet. In dieser Reihe von homologen Kohlenwasserstoffen — Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol — nimmt das specifische Gewicht in dem Maasse ab, in welchem Aequivalent und Siedepunkt steigen, und dieses Gesetz gilt nicht allein für diese Kohlenwasserstoffe selbst, sondern auch für ihre nitrirten Derivate, für die aus ihnen stammenden Basen und die entsprechenden Phenole. So hat z. B. ein bei 80 ° C. siedender Kohlenwasserstoff ein spec. Gewicht von 0,885; ein anderer bei 110 ° bis 114 ° übergehender dagegen nur eine Dichtigkeit von 0,870. Das spec. Gewicht eines bei 213 ° bis 220 ° siedenden Nitrobenzols ist = 1,200 bis 1,210; das eines bei 220 ° bis 230 ° übergehenden Nitrotoluols ist dagegen 1,180 bis 1,190. Das spec. Gewicht des reinen Anilins, welches bei 182 ° siedet, ist = 1,028; die Dichtigkeit des bei 198 ° überdestillirenden reinen Toluidins hingegen = 1,001 bis 1002. Das Phenylphenol (Phenylalkohol, Phenylsäure, Carbolsäure $C_{12}H_6O_2$) ist schwerer als das Kresylphenol (Kresylalkohol $C_{14}H_8O_2$). Reines Anilin giebt keine Farbstoffe, ebenso wenig reines Toluidin [2]).

Die Erfahrung lehrt, dass man die besten Resultate in Bezug auf Schönheit der Farbstoffe sowol, wie auf Ausbeute (und zwar nicht allein für Violett, sondern auch für Roth) mit einem Gemische von 70 Proc. Toluidin und 30 Proc. Anilin, also von 2 Aequiv. des ersteren und 1 Aequiv. des letzteren, erhält. Diese Verhältnisse stimmen mit der von Hofmann [3]) für das Rosanilin aufgestellten Formel vollkommen überein; die industrielle Aufgabe ist daher, ein nach jenen Verhältnissen zusammengesetzes Anilin darzustellen. Dieses Resultat durch fractionirte Destillation des käuflichen Anilins zu erreichen, ist schwierig; die Destillation der Nitrobenzole ist nicht allein gefährlich, sondern auch sehr kostspielig. Daher ist es vorzuziehen, die zur Anilinfabrikation dienenden Kohlenwasserstoffe abzuscheiden. Obgleich dieses Verfahren nicht allgemein angewendet wird, so erscheint es uns doch als die einzige rationelle Methode, Anilin von einer constanten Zusammensetzung zu erhalten. Das erste Mittel zur

1) Jahresbericht 1864 p. 532.

2) (Vergleiche dagegen Staedeler's Untersuchungen weiter unten.) Ueber die Beziehungen der specifischen Gewichte und der Siedepunkte der Benzole, Nitrobenzole und Aniline ist eine lesenswerthe Abhandlung von Krouber (Bullet. de la société chim. 1865 Février p. 148) veröffentlicht worden.

3) Jahresbericht 1864 p. 543.

Trennung der Kohlenwasserstoffe verdanken wir Mansfield[1]), welcher in den Jahren 1848 und 1849 die fabrikmässige Darstellung der Kohlenwasserstoffe des Kohlentheeres und ihrer Derivate in's Leben rief und zahlreiche Anwendungen dieser Produkte angab. Diese Arbeit kostete ihm leider das Leben. Zur Abscheidung des Benzols aus den leichten Theerölen erhitzte Mansfield diese letzteren in einem Kessel [2]), in dessen Mündung ein metallenes, von Wasser umgebenes und mit seinem unteren Ende mit dem Kessel communicirendes Gefäss befestigt war. Sobald die Dämpfe in dieses Gefäss traten, condensirten sie sich und flossen in den Kessel zurück; es trat ein Zeitpunkt ein, wo das das Gefäss umgebende und nicht durch frisches ersetzte Wasser ins Kochen gerieth. Von dem Augenblicke an, wo das Wasser eine Temperatur von 80 ⁰ erreichte, condensirte sich das Benzol nicht mehr und trat in das Schlangenkühlrohr, während die übrigen Oele in den Kessel zurückflossen. Sobald das Wasser in's Sieden kam, ging nur noch Benzol, und bald darauf gar nichts mehr über, indem alles Benzol abgeschieden war. Diese vollständige Trennung war demnach auf den zwischen dem Siedepunkt des Benzols — 80 ⁰ C. — und dem des Toluols — 114 ⁰ — liegenden Siedepunkt des Wassers basirt. Mansfield wollte nur das Benzol abscheiden. Sein Verfahren würde sich leicht so modificiren lassen, dass mittelst desselben auf ähnliche Weise auch das Toluol gewonnen werden könnte; es brauchte, nach Abscheidung des Benzols, das Wasser nur durch eine andere Flüssigkeit (z. B. durch eine Salzlösung, deren Niveau selbstverständlich constant erhalten werden müsste) ersetzt zu werden, deren Siedepunkt zwischen dem des Toluols und dem des Xylols läge. Mansfield war auch auf den Gedanken gerathen, das Benzol mittelst der zum Rectificiren des Alkohols dienenden Apparate zu gewinnen. Auf verschiedene Methoden zur Verwerthung derselben Idee haben mehrere Techniker Patente genommen, von denen die Verf. nur Th. Coupier (in Poissy) anführen, welcher die Abscheidung des Benzols und Toluols mittelst eines ihm patentirten sinnreichen Apparates fabrikmässig betreibt. Nach der Ansicht der Verff. muss eine möglichst vollkommene und dabei billige Abscheidung der Steinkohlentheeröle zum Hauptziele aller betreffenden Untersuchungen gemacht werden, dessen Erreichung jedenfalls bedeutende Fortschritte in der Darstellung der Anilinfarben herbeiführen wird. Ein anderer Grund, der die Verff. veranlasst diesen Punkt hervorzuheben, liegt in dem so sehr verschiedenen Verhalten des

---

1) Die für die Anilinindustrie höchst bedeutsame Arbeit von Ch. Mansfield über das Benzol (zuerst veröffentlicht den 27. April 1849) ist abgedruckt im Monit. scientif. 1865 p. 433.

2) Der von Mansfield benutzte Destillirapparat ist in unserer Quelle abgebildet. D. Red.

Toluols und des Benzols gegen Salpetersäure bei der Anwendung dieses Reagens zur Umwandlung dieser Kohlenwasserstoffe in Nitrobenzol. Das Toluol wird weit leichter angegriffen; desshalb müssen auch bei Behandlung dieses Körpers die Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure in angemessener Weise abgeändert werden. Die Salpetersäure wirkt auf die dieser Reihe angehörenden Kohlenwasserstoffe um so heftiger, namentlich um so stärker oxydirend und giebt mit ihnen um so schwieriger die entsprechenden Nitrokörper, je höher das Aequivalent des betreffenden Hydrocarbürs ist; es bedarf sogar grosser Sorgfalt und Vorsicht, um die Nitroverbindungen der höheren Kohlenwasserstoffe zu erhalten. In Folge davon entstehen leicht Verluste durch Bildung von secundären Produkten, und bei der Verarbeitung eines Gemisches von Benzol mit anderen Oelen läuft man dann Gefahr, dass diese Oele theilweise zerstört oder dass das Benzol theilweise nicht angegriffen wird. Uebrigens ist die Frage noch nicht beantwortet, ob das Toluol dem Benzol wirklich vollkommen homolog ist. Die Wirkung des Chlors auf beide Körper ist nicht die gleiche; durch Einwirkung von Chlor auf das Benzol entstehen Chlorüre, ohne dass Wasserstoff austritt, während bei der Behandlung von Toluol mit Chlor Chlortoluole entstehen, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Chlor substituirt werden [1]).

Die in den ersten Jahren nach Begründung der Anilinindustrie nur mit gewissen Gefahren auszuführende fabrikmässige Darstellung der Nitrobenzole ist durch die Erfahrung zu einem leicht ausführbaren Processe geworden. Die Vorsichtsmaassregeln, deren Beobachtung die Möglichkeit von Unfällen fast gänzlich beseitigt, sind gleichzeitig auch zur Erzielung guter Produkte durchaus erforderlich. In erster Reihe steht eine grösstmögliche Reinheit der zu verarbeitenden Benzole, ein vollkommenes Waschen und eine mit aller Sorgfalt ausgeführte fractionirte Destillation. Denn wenn die zu bearbeitenden Benzole Phenole enthalten, so wird ihre Behandlung mit Säuren gefährlich; auch giebt die Gegenwart von Phenolen zur Bildung von schädlichen Nitroprodukten Anlass. Das Naphtalin giebt Nitronaphtaline, welche die Schönheit des Nitrobenzols beeinträchtigen und später, bei der Umwandlung in Anilin, organische Basen, die sich an der Luft verharzen, und in noch grösserer Menge werden diese Basen dann bei der Darstellung der Farbstoffe gebildet. Die Kohlenwasserstoffe endlich, welche ein höheres Aequivalent haben als das Toluol, werden durch zu starke Säuregemische theilweise oxydirt und der in Nitrokörper umgewandelte Antheil giebt Basen, welche über 200° C. überdestilliren,

1) Vergl. Ch. Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie 1855 III p. 8 und 624.

und hinsichtlich der Quantität der erzeugten Farbstoffe bis jetzt als nur wenig nützlich, in Bezug auf die Schönheit der Farben aber als entschieden nachtheilig sich erwiesen haben. Möglichste Reinheit der Benzole macht eine kostspielige und gefährliche, von Substanzverlust durchaus unzertrennliche Operation unnöthig: nämlich die *Destillation der Nitrobenzole*. Das zur Darstellung von Anilin bestimmte Nitrobenzol wird nicht mehr destillirt. Eine fernere, zur Vermeidung von Feuersgefahr nothwendige Vorsicht besteht darin, niemals grosse Massen von Säuren und unangegriffenen Kohlenwasserstoffen zusammenzubringen. Zur Umwandlung eines Gemisches von Benzol und Toluol in verkäufliches Nitrobenzol werden noch jetzt verschiedene Methoden angewendet, welche sämmtlich auf demselben Principe beruhen, insofern stets nicht eher neues Benzol zur Säure hinzugefügt werden darf, als bis der vorher zugesetzte Antheil fast gänzlich in Nitrobenzol verwandelt ist. Dadurch werden Unfälle, sowie zu starke Erhitzung des Gemisches verhütet, durch welche letztere in Gegenwart überschüssiger Säure secundäre Produkte erzeugt wurden. Durch rauchende Salpetersäure wird das Benzol fast augenblicklich in Nitrobenzol verwandelt. Setzt man rauchender, in einem Kältegemische stehender Salpetersäure langsam Benzol hinzu und lässt das Ganze 24 Stunden ruhig stehen, so wird das Benzol bei Gegenwart einer hinlänglichen Säuremenge vollständig in Nitrobenzol umgewandelt. Dieses Verfahren ist in mehrfacher Beziehung mangelhaft. Zunächst nimmt die Säure stets an Stärke ab, somit wird auch ihre Wirkung immer schwächer, so dass bei Beendigung der Operation ein Theil des Oels unverändert zurückbleibt, wenn nicht ein grosser Säureüberschuss angewendet wird, was die derzeitigen Preise nicht gestatten. Ueberdiess kann in Gegenwart einer so grossen Menge starker Säure leicht festes Binitrobenzol entstehen und das vorhandene Toluol in Binitrobenzol verwandelt werden.

Beim Betriebe im Grossen wird häufig ein aus Steinzeug angefertigtes, in einem mit kaltem Wasser gefüllten Gefässe liegendes Schlangenrohr angewendet. In den oberen Theil des letzteren lässt man aus zwei mit Regulirhähnen versehenen Gefässen einen Strahl rauchender Salpetersäure und einen Strahl Rohbenzol einfliessen, welche sich mit einander vermischen, so dass die Reaktion beinahe schon vollständig erfolgt ist, wenn das Gemisch in den unteren Theil dieses Kühlrohrs gelangt. Durch kleine, in den Windungen des Kühlrohrs angebrachte Cuvetten oder Erweiterungen wird die Reaktion beider Substanzen auf einander sehr befördert. Wird der Zufluss der Säure und des Rohbenzols so regulirt, dass gleichzeitig ein Aequivalent Benzol und ein Aequivalent Säure, nebst einem geringen Ueberschusse der letzteren in das Kühlrohr tritt, so geht der Process in gewünschter Weise von statten, und man erhält ein sowol in Bezug auf Quantität,

als auf Qualität des Produktes günstiges Resultat. Die Anwendung von rauchender Säure gewährt auch den Vortheil, dass Nitrobenzol und Säure in einander gelöst bleiben und eine homogene Flüssigkeit bilden, wodurch die Reaktion sehr erleichtert wird. Diese Apparate aber sind kostspielig und sehr zerbrechlich, und die rauchende Salpetersäure ist immerhin gefährlich zu handhaben. Auch wenden viele Fabrikanten ein Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäure von 66° B. in verschiedenen, der Stärke der Salpetersäure entsprechenden Verhältnissen an. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure muss hinreichen, um die Salpetersäure in Säure mit einem, höchstens mit zwei Aequivalenten Wasser zu verwandeln; die anzuwendende Salpetersäure muss mindestens 40° B. zeigen, eher noch stärker sein. Das Rohbenzol wird dem Säuregemische am besten allmählich und zwar täglich in einer kleinen Quantität zugesetzt, und die ganze Flüssigkeit muss oft umgerührt werden, da bei dieser Verfahrungsweise die Produkte zwei Schichten bilden, so dass das Umrühren unerlässlich ist, um die Substanzen gehörig mit einander in Berührung zu bringen. Diese Gewinnungsmethode wird häufig so ausgeführt, dass zur vollständigen Darstellung des Nitrobenzols zwei bis drei Wochen verstreichen. Zwar erfordert dieselbe einen ziemlich bedeutenden Ueberschuss von Säure, aber sie giebt, wenn sie in grossem Maassstabe betrieben wird, sowol in Bezug auf Qualität, als auf Quantität der Produkte recht gute Resultate, und desshalb dürfte es gerathen sein, bei der Anwendung des Gemisches beider Säuren zu bleiben.

In England, in jüngster Zeit auch in Frankreich, ist dieses Verfahren etwas abgeändert worden; man wendet nämlich in beiden Ländern geschlossene Apparate an, wie solche in England zur Anilinfabrikation gebräuchlich sind. Benzol und Säuregemisch fliessen in zwei gehörig regulirten Strahlen in den Apparat; ein Rührwerk bringt die Substanzen in genügende Berührung mit einander; die bei der Reaktion frei werdende Wärme wird theilweise zur Beförderung der Zersetzung benutzt. Die angewendete Salpetersäure besitzt stets hohe Concentrationsgrade. Die Reaktion verläuft sehr rasch und die angewendete Säuremenge entspricht ziemlich genau der theoretisch nothwendigen Quantität. Das etwa nicht umgewandelte Rohbenzol sammelt sich in einem Schlangenrohre. Welche von diesen Methoden nun auch angewendet werden mag, stets muss die nach Beendigung der Reaktion (welche sich an der Entfärbung der Produkte erkennen lässt) zurückbleibende Säure mit Wasser verdünnt werden, um das Nitrobenzol vollständig abscheiden zu können. Diese Operation lässt sich indessen so ausführen, dass das Säuregemisch noch hinlänglich concentrirt bleibt, um zu gewissen Zwecken verwendet werden zu können. Es ist auf diese Weise nicht schwierig, eine mehr oder weniger Salpetersäure

enthaltende Schwefelsäure von 50 bis 55° B. als Rückstand zu erhalten. Das Nitrobenzol und die verdünnte Säure bilden zwei Schichten, welche sich durch Decantiren leicht von einander trennen lassen. Das decantirte Nitrobenzol wird erst mit Wasser, dann mit einer sehr schwachen Lösung von kohlensaurem Natron, und darauf nochmals mit Wasser ausgewaschen. Diese Operation erfordert grosse Sorgfalt, insofern bei ihr leicht ein bedeutender Substanzverlust stattfindet; denn indem schlecht gewaschenes Nitrobenzol säurehaltig bleibt und salpetrigsaure Dämpfe entwickelt, giebt es unreines Anilin, weil die nitrösen Dämpfe auf einen Theil des gebildeten Anilins wirken und theerige Produkte erzeugen. Ein Auswaschverfahren, welches recht günstige Resultate lieferte, besteht darin, das decantirte Nitrobenzol mit einem geringen Ueberschuss von Aetzammoniak zu behandeln, wobei sich schwefelsaures, salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak bildet. Das Ganze wird auf 105° bis 110° C. erhitzt; dadurch wird das salpetrigsaure Salz zersetzt, während das Nitrat und Sulfat ungelöst zurückbleiben, so dass man nur zu filtriren braucht. Auf diese Weise erhält man ein zur Anilinfabrikation sehr geeignetes Nitrobenzol. Die Ausbeute an Nitrobenzol in grossen Fabriken ist jetzt bedeutend; sie beträgt durchschnittlich 130 bis 135 Proc. vom Gewichte des angewendeten Benzols, also nur 10 Proc. weniger, als der Theorie nach ein Gemisch von 1 Th. Benzol und 2 Th. Toluol geben muss. Vermuthlich würde man sowol in Bezug auf Qualität, als auf Menge der Produkte günstigere Resultate erhalten, wenn man Benzol und Toluol jedes für sich mit Säuren behandelte; denn diese Substanzen sind nicht gleich empfindlich gegen die Einwirkung der Salpetersäure und der Schwefelsäure. Toluol wird von Salpetersäure weit stärker angegriffen als Benzol. Für die Richtigkeit des Gesagten spricht die Thatsache, dass sich in den Säuren, nachdem sie zur Darstellung von käuflichem Nitrobenzol gedient haben, Paranitrobenzoësäure [1]) findet, offenbar ein durch Oxydation gebildetes Derivat des Nitrotoluols und nicht des Nitrobenzols. Ferner wird das Toluol, sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Schwefelsäure von 66° B. angegriffen, das Benzol hingegen nicht. Es würde demnach ein total rationelles Verfahren sein, jede dieser Substanzen für sich mit einem für sie geeigneten Säuregemische zu behandeln.

Um ein käufliches Nitrobenzol vor seiner Umwandlung in Anilin auf seinen Werth zu prüfen [2]), muss man zunächst sein specifisches Gewicht bestimmen. Dasselbe wird um so höher sein, je reicher an reinem Nitrobenzol und je ärmer an Nitrotoluol das Produkt ist. Das

1) Jahresbericht 1864 p. 526.
2) Jahresbericht 1864 p. 527.

specifische Gewicht des Nitrobenzols bei + 15° C. = 1,209, das des Nitrotoluols ist 1,180. Wenn aber das zu untersuchende Nitrobenzol unzersetzte Hydrocarbüre oder binitrite Körper enthält, so wird das gefundene specifische Gewicht zu niedrig oder zu hoch ausfallen, und dann muss man zur Destillation schreiten; Nitrobenzol geht bei 213° C. über, Nitrotoluol bei 225°; desshalb muss Alles, was unter 213° übergeht, beseitigt werden. Ein gutes, zur Anilinfabrikation für Roth und Violett geeignetes Nitrobenzol muss zwischen 215° und 230°, der grössere Antheil zwischen 220° und 227° übergehen; ist dies der Fall, so enthält es die beiden erforderlichen Substanzen — Nitrobenzol und Nitrotoluol — in geeigneten Verhältnissen zur Darstellung eines für den genannten Zweck brauchbaren Anilins. Ueberdies dürfen sich bei der Destillation höchstens Spuren von salpetrigsauren Dämpfen entwickeln.

Durch Behandlung mit reducirenden Substanzen wird das Nitrobenzol in Anilin umgewandelt. Zur fabrikmässigen Ausführung dieser Umwandlung sind zahlreiche Methoden in Vorschlag gebracht worden, doch ist man im Allgemeinen bei dem Verfahren von Béchamp stehen geblieben, nach welchem das Nitrobenzol mit Eisen und Essigsäure behandelt wird. Béchamp brachte 50 Grm. käufliches Nitrobenzol, ein gleiches Volum Essigsäure und 100 Grm. Eisenfeilspäne in eine Retorte. Die Reaktion giebt sich durch lebhaftes Aufbrausen kund; ist dieses vorüber, so cohobirt man und destillirt zur Trockne ab, wobei das entstandene Anilin mit dem Wasser übergeht. In der Praxis sind diese Mengenverhältnisse mannigfach modificirt worden; sie haben nichts Constantes, indem jeder Fabrikant seine besonderen Recepte, sowie seine besonderen Apparate und seine besondere Verfahrungsweise hat. Gute Resultate geben folgende zwei Verfahren *a* und *b*.

a) Die Verhältnisse der anzuwendenden Materialien sind: 100 Th. Nitrobenzol, 60 bis 65 Th. käufliche Essigsäure, 150 Th. mittelgrobe, zerstossene Eisendrehspäne. Das Nitrobenzol und die Eisendrehspäne werden in einen gusseisernen Kessel gebracht, dann wird die Essigsäure entweder auf einmal oder auf zweimal — und zwar die zweite Hälfte 12 Stunden nach der ersten — hinzugegossen. Nach Verlauf einer Stunde erfolgt eine heftige Reaktion, welche von starkem Aufbrausen und bedeutender Wärmeentwickelung begleitet ist, dann aber von selbst aufhört. Man rührt nun das Ganze mit einer Krücke tüchtig um, worauf die Reaktion von Neuem beginnt, und in dieser Weise fährt man fort, so lange überhaupt die Substanzen auf einander einwirken. Nach 36 bis 48 Stunden ist die Operation beendigt. Der Kessel muss mittelst eines Deckels verschlossen werden, der mit einem Schlangenrohre oder einem anderen, aufsteigenden Kühlapparate in

Verbindung steht. Dieser letztere dient dazu, die erzeugten Dämpfe zu condensiren und sie in den Kessel zurückzuführen; ohne diese Vorsichtsmaassregel findet ein beträchtlicher Verlust statt. Nach Beendigung der Operation ist das in Arbeit genommene Gemisch in einen gleichartigen, dicken, überschüssiges Eisen enthaltenden Teig verwandelt; alles Nitrobenzol ist zu Anilin geworden, welches Essigsäure und Eisenoxyd beigemengt enthält. Dieser Teig wird in halbcylindrische, aus dünnem Eisenbleche gefertigte Nachen gebracht, welche man in horizontalliegenden, cylindrischen, schwach abgeplatteten Retorten erhitzt, die den Gasretorten ähnlich sind, aber aus Gusseisen bestehen und grosse Dimensionen haben; das Anilin destillirt, mit Wasser gemischt, über und wird in einem kühlgehaltenen Schlangenrohre condensirt. Der Ofen muss so construirt sein, dass der obere Theil der Retorte mit der Flamme nicht in Berührung kommt, denn sonst würden sich die Anilindämpfe zum Theil zersetzen. Da diese Dämpfe sich leicht condensiren, so muss das Entweichungsrohr möglichst tief angebracht sein, und darf kein aufsteigendes Knie haben. Die Anwendung der Blechnachen gewährt den grossen Vortheil, dass die Cylinder binnen sehr kurzer Zeit und während sie noch heiss sind, entleert und von Neuem beschickt werden können. Das bei dieser Destillation übergehende Gemisch von Anilin und Wasser wird mit einer kleinen Quantität Kochsalz und Natron versetzt, worauf sich zwei Schichten bilden; die obere derselben, aus Anilin bestehend, wird decantirt und dann durch Destillation rectificirt.

Nach dem Verfahren (*b*) der Darstellung von Anilin sind die Mengenverhältnisse der Rohstoffe folgende: 100 Th. Nitrobenzol, 8 bis 10 Th. Essigsäure, 200 Th. Eisen. Der Process wird in einem aufrecht stehenden eisernen Cylinder vorgenommen. In der Mitte desselben steht eine hohle, als Dampfzuleitungsrohr dienende und mit Armen zum Umrühren der Beschickung versehene Welle, welche durch Zahnräder und Getriebe mit einem Motor verbunden ist. Die entwickelten dampfförmigen Produkte werden durch ein am oberen Theile des Cylinders angebrachtes Rohr in ein Schlangenkühlrohr geleitet. Nachdem Eisen und Essigsäure in den Cylinder eingetragen sind, setzt man etwa 20 Kilogrm. Nitrobenzol hinzu, worauf eine heftige Reaktion eintritt. Hat dieselbe aufgehört, so wird die Welle in Bewegung gesetzt und Dampf zugelassen, während gleichzeitig der Rest des in einem über dem Cylinder angebrachten Gefässe befindlichen Nitrobenzols in einem continuirlichen Strahle einfliesst. Das entstandene Anilin destillirt mit dem von der Condensation des Dampfes herrührenden Wasser über. Dieses Verfahren ist wegen der sehr geringen Menge Essigsäure, die es erfordert, sehr vortheilhaft; der Verff. Ansicht nach würde es aber besser sein, den Process, sobald das Nitrobenzol

vollständig in Anilin übergeführt worden, zu unterbrechen, dann den Teig aus dem Cylinder zu entfernen, ihn in Retorten zu bringen und hernach in der bei der ersten Methode beschriebenen Weise weiter zu behandeln. Durch ein solches Verfahren muss eine grössere Ausbeute erzielt werden, denn die Löslichkeit des Anilins im Wasser veranlasst Verluste, und da die Destillation mittelst Dampf nicht so vollständig sein kann, als die über offenem Feuer, so müssen die hochhaltigen, also die für die Fabrikation werthvollsten Aniline verloren gehen. Offenbar könnte man bei Anwendung des in Rede stehenden Verfahrens mit einer gegebenen Menge Essigsäure eine unbegrenzte Menge Nitrobenzol in Anilin überführen, sobald immer Eisen und Wasser vorhanden ist. Die Praxis giebt über die verschiedenen Stadien der Reaktion genügenden Aufschluss. Zunächst wirkt die Essigsäure auf das Eisen, es bildet sich essigsaures Eisenoxydul und Wasserstoff; der Wasserstoff im Entstehungsmoment verwandelt das Nitrobenzol in Anilin und Wasser. Dann spaltet sich das essigsaure Eisenoxydul in Gegenwart von Wasser und Nitrobenzol in essigsaures Eisenoxyd und freies Eisenoxyd, und reducirt das Nitrobenzol zu Anilin. Das entstandene Anilin zersetzt das essigsaure Eisenoxydul und Oxyd, und schlägt sie als Oxydhydrate nieder; das Eisenoxydul verwandelt sich auf Kosten des Nitrobenzols in Oxyd; das essigsaure Anilin wirkt auf das Eisen wie freie Essigsäure, und auf diese Weise setzt sich die Reaktion ins Unbegrenzte fort, so lange Wasser, Eisen und Nitrobenzol vorhanden sind: als Endprodukte dieses Processes treten Anilin und Eisenoxyd auf.

Die im Handel vorkommenden Aniline sind, wie A. W. Hofmann[1]) zuerst gezeigt hat, stets Gemenge von Anilin und Toluidin in wechselnden Verhältnissen: — eine nothwendige Folge der Zusammensetzung der zur Darstellung des Nitrobenzols angewendeten Rohmaterialien, welche niemals aus reinem Benzol oder aus reinem Toluol bestehen. Auch erhält man nie Anilin, welches bei 182°, noch Toluidin, welches bei 198° C. destillirt. Ausserdem enthalten diese Aniline noch verschiedene secundäre Produkte, welche entweder von den in den angewendeten Kohlenwasserstoffen enthaltenen Beimengungen herrühren, oder sich bei der Darstellung des Nitrobenzols, oder bei der des Anilins gebildet haben. Als secundäre Produkte finden sich in den käuflichen Anilinen am häufigsten: organische Basen, deren Siedepunkt über 200° C. liegt, von einem Gehalte der Benzole an Hydrocarbüren von grösserem Aequivalente, als das Toluol, herrührend. Benzol, von noch benzolhaltigem, also mangelhaft dargestelltem Nitrobenzol herstammend; ferner Phenyl- und Toluyldiamin; welche durch Reduktion

1) Jahresbericht 1863 p. 594; 1864 p. 543.

der im angewendeten Nitrobenzol enthaltenen Binitrokörper entstanden sind. Nitrobenzol, welches bei der Darstellung des Anilins unzersetzt blieb. Essigsäure und die Derivate derselben Acetanilin und Acettoluidin [1]), welche letzteren in den Anilinen oft in grosser Menge enthalten sind, indessen weniger, seitdem bei der Anilinfabrikation geringere Mengen von Essigsäure angewendet werden. Aceton. welches namentlich in den Produkten derjenigen Fabrikanten auftritt, die bei der Destillation aus gusseisernen Retorten Kalk zusetzen. Ein grosser Theil dieser fremdartigen Beimengungen wird durch Rectificiren des Produktes entfernt; doch bleibt immer noch eine beträchtliche Quantität derselben im Anilin zurück.

Zur Werthbestimmung der käuflichen Aniline [2]) muss man zunächst das spec. Gewicht bestimmen. Das des Anilins ist = 1,028. das des Toluidins = 1,001 bis 1,002. Ein Anilin, dessen Dichte geringer ist als 1,000 enthält Aceton oder Benzol; übersteigt das spec. Gewicht eines Anilins 1,030, so enthält es Nitrobenzol oder andere dichte Körper. Eine fernere wichtige Probe ist die, das zu prüfende Anilin mit wenigstens der Hälfte seines Gewichts Schwefelsäure die mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt worden, zu behandeln. Es bildet sich ein dicker Teig von schwefelsaurem Anilin. den man mit Wasser verdünnt, um das Salz in Lösung zu bringen; sind theerartige Verbindungen, ferner Nitrobenzol etc. vorhanden, so schwimmen diese auf der Oberfläche der Lösung. Wird das Anilin einer fractionirten Destillation unterworfen, so müssen die unter 180° sowie die über 200° C. übergehenden Antheile beseitigt werden. Destillirt man dasselbe Anilin in Gegenwart einer geringen Menge Aetznatron, und unterwirft man das Destillat einer neuen Destillation, so muss letzteres bei denselben Temperaturgraden übergehen, wie das Anilin selbst. Beobachtet man hierbei, wie das häufig der Fall ist, eine bedeutende Temperaturdifferenz, so enthält das geprüfte Anilin Essigsäure oder Derivate derselben, deren Gegenwart den Siedepunkt afficirte. Das Vorhandensein dieser verschiedenen Unreinigkeiten giebt häufig zu mancherlei Irrthümern Anlass. Oft glaubt der Fabrikant ein hochhaltiges Anilin vor sich zu haben, während er in der That nur mit einem unreinen Produkte zu thun hat. Die fractionirte Destillation giebt somit Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Zusammensetzung des im Handel vorkommenden Anilins bezüglich seines Gehaltes an reinem Anilin und an Toluidin; doch lässt sich durch diese Operation das Anilin vom Toluidin nicht trennen, denn wenn man ein Gemisch dieser beiden Alkaloide der Destillation unterwirft, so geht es, sobald

1) Jahresbericht 1864 p. 544.
2) Jahresbericht 1864 p. 529.

die Flüssigkeit die Temperatur von 182° — den Siedepunkt des Anilins — erreicht hat, bis zu der von 198° — dem Siedepunkte des Toluidins — ununterbrochen in die Vorlage über. Indessen bleibt dabei das Thermometer ziemlich lange stationär, zuerst zwischen 187° und 188°, dann zwischen 192° und 193°. Die bei diesen beiden Temperaturen übergehenden Flüssigkeiten sind bestimmte Gemische; die erstere, zwischen 187° und 188° übergehende, enthält zwei Theile Anilin auf einen Theil Toluidin und hat das spec. Gewicht = 1,018; die zweite hingegen, welche zwischen 192° und 193° überdestillirt, besteht aus einem Theile Anilin und zwei Theilen Toluidin, ihr spec. Gew. = 1,010. Diese spec. Gewichte entsprechen genau den mittleren Dichten der in den Verhältnissen von 2 : 1 und von 1 : 2 absichtlich hergestellten Gemische beider Basen.

Aus der vorstehenden Arbeit lässt sich der Schluss ziehen, dass es rationell sein würde, Anilin und Toluidin, jedes für sich, von möglichster Reinheit darzustellen und beide Basen dann im geeigneten Verhältnisse mit einander zu mischen. Auch J. Th. Coupier[1]) (in Poissy) hebt die grossen Vortheile der Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe in dem käuflichen Benzol zum Zwecke der Anilinfarbenfabrikation hervor.

Die zur Darstellung des Toluidin vorgeschlagenen Methoden benutzen als Material entweder das aus dem sogenannten schweren Benzol[2]) durch fractionirte Destillation zwischen 110 bis 115° C. leicht zu erhaltende Toluol, oder die bei der Fabrikation des Anilin gegen Ende der Destillation auftretenden, leicht erstarrenden und zum grossen Theil aus Acettoluidin bestehenden Produkte. Die Darstellung aus käuflichem Anilin ist nach den bisherigen Methoden umständlicher, lässt sich aber nach R. Brimmeyr[3]) auf folgende Weise gut und schnell ausführen, wenn das angewendete Material nicht unter 10 Proc. Toluidin enthält. Der durch zweimalige fractionirte Destillation zwischen 195 und 205° C. gesammelte Theil wird mit einem halben Theil Oxalsäure und 4 Th. Wasser bis zum Kochen und zur vollständigen Lösung des oben aufschwimmenden Anilin erhitzt. Sobald die Flüssigkeit klar erscheint, lässt man sie unter fortwährendem Rühren bis auf 80° erkalten, decantirt rasch von dem am Boden des Gefässes ausgeschiedenen oxalsauren Toluidin ab und presst schnell aus. Den Presskuchen zersetzt man durch Kochen mit ammoniakhal-

1) J. Th. Coupier, Monit. scientif. 1865 p. 170.
2) Jahresbericht 1864 p. 531.
3) R. Brimmeyr, Dingl. Journ. CLXXVI p. 461; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1138; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 202; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 334; Chem. Centralbl. 1865 p. 832.

tigem Wasser, dem man so viel Alkohol zusetzt, als gerade zu einer klaren Lösung hinreicht. Beim Erkalten scheidet sich das Toluidin in grossen farblosen Blättern aus; die abgezogene, kaum Spuren von Toluidin enthaltende Mutterlauge kann zur Zersetzung frischer Quantitäten oxalsauren Salzes verwendet werden. Coupier[1]) (Anilinfabrikant in Poissy) ist der Ansicht, dass das Toluidin die einzige Substanz sei, aus der das sogenannte Anilinroth erzeugt werde.

Die in früherer Zeit von Church, Ritthausen u. A. angestellten Untersuchungen über die flüssigen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers zeigen in ihren Ergebnissen so wenig Uebereinstimmung, dass C. M. Warren[2]) sich veranlasst sah eine neue Untersuchung der leichten Kohlentheeröle anzustellen, wobei Church's Bestimmungen meist uncorrect gefunden wurden. Er weist nach, dass das leichte Kohlentheeröl nur vier Kohlenwasserstoffe zwischen den Siedepunkten 80 und 170° C. enthält, wie Mansfield behauptete und Ritthausen bestätigte, dass die Benzolreihe innerhalb dieser Grenzen der Siedepunkte auf 4 Glieder beschränkt ist und nicht, wie allgemein angenommen, deren 5 enthält, dass diese 4 Glieder bei resp. 80, 110, 140 und 170° C. sieden, dass also die Siedepunktsdifferenz für eine Elementardifferenz von $C_2 H_2$ 30° ist, anstatt etwas über 22°; dass der als Cumol bezeichnete Körper nicht identisch ist mit dem aus Cuminsäure erhaltenen Cumol, nicht einmal isomer mit demselben, dass er vielmehr die dem Xylol zugeschriebene Formel besitzt, da er $C_2 H_2$ weniger enthält als Cumol; dass der bei 170° siedende Körper ein ganz anderer ist als das Cymol aus Römisch-Kümmelöl, da beide Körper um C_2H_2 von einander verschieden sind; dass Cumol aus Cuminsäure und Cymol aus Römisch-Kümmelöl, gar nicht zu der Benzolreihe gehören, endlich dass Church's Parabenzol höchst wahrscheinlich nur ein Gemisch von Benzol und Toluol war.

A. Wurtz[3]) giebt in dem französischen Ausstellungsberichte eine getreue historische Entwickelung der Theerfarbenindustrie; ergänzende Bemerkungen über die Theerfarben fügt Decaux[4]) bei.

---

1) Coupier, Monit. scientif. 1865 p. 763; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 312.

2) C. M. Warren, Sillim. Journ. (2) XL Nr. 118 p. 79; Chemic. News 1865 p. 279; Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 50; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 32.

3) Rapports du jury international sur l'ensemble de l'exposition de Londres 1862, Paris 1862 p. 227.

4) Ibid. p. 325.

b) *Anilinroth.* J. Levinstein[1]) giebt Beiträge zur Darstellung von Fuchsin mittelst Arsensäurehydrat. Die auf bekannte Weise [nach dem Girard'schen Verfahren[2])] aus Anilinöl und Arsensäure erhaltene Fuchsinschmelze wird in kleine Stücke zerschlagen, mit Wasser mehrere Stunden gekocht, und, sobald die Lösung vollendet, durch Filz- oder Leinenbeutel in Krystallisirgefässe filtrirt. Während des Kochens scheiden sich die harzigen Bestandtheile der Schmelze zum grössten Theil am Boden des Auskochgefässes aus. Die reine, wässerige, durchgeseihte Lösung lässt man alsdann in den Krystallisirgefässen 2 bis 3 Tage stehen und leitet nach dieser Zeit die Mutterlauge aus denselben in Gruben, die mit Sandstein ausgelegt und innen getheert sind. Die Mutterlauge hält Arsensäure mit arseniger Säure gemengt in Lösung; sie wird mit einer Mischung aus gleichen Theilen Kalk und Schlämmkreide versetzt, wobei sich arsensaurer und arsenigsaurer Kalk bilden, die sich schnell zu Boden setzen; die überstehende klare rothe Flüssigkeit wird mittelst eines Hebers in tiefer gelegene Gruben abgezogen; sie wird entweder für sich zum Färben benutzt (sie färbt Wolle *cerise*), meistens aber wol nicht weiter verwerthet. Der arsensaure resp. arsenigsaure Kalk wird dann in Tonnen gebracht und nach Seeplätzen zur Versenkung ins Meer geschickt (von Berlin aus z. B. nach Kolberg, Swinemünde etc.). Nach dieser angegebenen Reinigungsmethode erhält man im Kleinen bei sorgfältiger Arbeit wol ein hinreichend reines, von freier Arsensäure, arseniger Säure und theerigen Nebenprodukten befreites Fuchsin, während man im Grossen, um vollständig reine Waare für die Färberei und Druckerei zu erlangen, gut thut, die einmal krystallisirte Waare umzukrystallisiren. Durchschnittlich kommt aber auf dem deutschen Markte weit überwiegend einmal krystallisirte Waare vor. Man hat auch wol zur Niederschlagung der Arsensäure und arsenigen Säure den Kalk und die Schlemmkreide direct zur Auskochung der Fuchsinschmelze zugesetzt, wobei also auch die an das Rosanilin gebundene Arsensäure mit gefällt wurde und kohlensaures Rosanilin (?) in Lösung blieb. Hierbei war man aber stets genöthigt, den Arsenniederschlag mehrmals mit Wasser auszukochen, weil derselbe vielen Farbstoff mit sich reisst. In französ. Fabriken löst man die Fuchsinschmelze in Salzsäure und Wasser auf und neutralisirt mit Soda. Hierbei scheidet sich fast sämmtliches Fuchsin in Form eines Kuchens aus; dieser wird

1) J. Levinstein, Dingl. Journ. CLXXVI p. 155; Monit. scientif. 1865 p. 420; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 131; Polyt. Centralbl. 1865 p. 749; Chem. Centralbl. 1865 p. 810. (Vergl. auch Th. Oppler, Anwendung von Anilin 1866 p. 184 und M. Vogel, Die Entwickelung der Anilinindustrie 1866 p. 32.)

2) Jahresbericht 1860 p. 474.

mit Wasser ausgekocht, die Auskochung wird filtrirt und zum Krystallisiren gebracht. Was die Ausbeute an Fuchsinkrystallen betrifft, so ist der Fabrikant wol im Allgemeinen sehr zufrieden, wenn er von 100 Th. Anilinöl und 150—200 Th. Arsensäurehydrat durchschnittlich 20 Th. reine Fuchsinkrystalle erhält und ist mithin die von Kletzinsky[1]) angegebene Ausbeute an Fuchsinkrystallen eine total irrige. Kletzinsky behauptet nämlich, dass 100 Th. Anilinöl und 200 Th. Arsensäurehydrat 50 Th. chemisch reine Fuchsinkrystalle liefern. Der Centner bestes franz. Anilinöl kostet mit Steuer und sonstigen Spesen etwa $86^1/_3$ Thlr. frei Berlin; der Ctr. Arsensäurehydrat (60^0 B.) frei Berlin stellt sich höchstens auf 10 Thlr.; für 1 Th. Anilinöl gebraucht man 2 Th. Arsensäurehydrat (60^0 B.):

1 Ctr. Anilinöl	86 Thlr.	10 Sgr.
2 „ Arsensäurehydrat	20 „	— „
	106 Thlr.	10 Sgr.

Berechnet man sonstige Unkosten pro Pfd. Krystalle mit 5 Sgr. (für Feuerung, Kalk etc.), so würden also nach Kletzinsky's Aufstellung 50 Pfd. Krystalle, um die Summe rund zu machen, etwa 115 Thlr. kosten, d. h. das Pfd. 2 Thlr. 9 Sgr. Man zahlt aber selbst in Deutschland, wo man im Allgemeinen bei Anilinfarben besonders die Billigkeit als maassgebend betrachtet, 6 Thlr. für chemisch reine Fuchsinkrystalle; demnach müsste der Fabrikant mehrere hundert Proc. bei der Fabrikation von Arsenfuchsin verdienen. In Wirklichkeit aber verdient er etwa 15 Proc., sonst würde auch wol mancher intelligente Fabrikant anderer Anilinfarben nicht selbst Fuchsin kaufen. Die von Levinstein angegebene Methode zur Reinigung der Fuchsinkrystalle ist wol die zur Zeit gebräuchlichste; andere Methoden, z. B. Auskochen der Fuchsinschmelze mit kochsalzhaltigem Wasser zu wiederholten Malen, Auskochen der zurückbleibenden Schmelze mit Wasser und Krystallisirenlassen etc., bezwecken hauptsächlich das Arsen aus der Schmelze fortzuschaffen und somit den Farbstoff möglichst giftfrei darzustellen. Im Handel kommt aber wirklich arsenfreies Fuchsin höchst selten vor. Es ist deshalb vorzuziehen, wenn es sich um Färben von Spirituosen und Esswaaren handelt, Anilinroth zu verwenden, welches aus salpetersaurem Quecksilberoxyd und Anilinöl dargestellt wird. In der Färberei ist ein geringer Gehalt an Arsen im Fuchsin von keiner Bedeutung, wenn man bedenkt, dass mit 1 Pfd. Anilinroth 200 Pfd. Wolle tiefroth gefärbt werden können. Weit eher zu verdammen wäre wol die Beize von arsensaurem Natron, die jetzt in der Wollfärberei so vielfältig angewendet wird. Das Fuchsin

---

1) Jahresbericht 1864 p. 532. Neuere Angaben über Ausbeute an Farbstoff giebt der Monit. scientif. 1865 p. 415 und Feichtinger in seiner Abhandlung über die Anilinfarben Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865 p. 15.

ist, wie bekannt, die Grundlage fast aller im Handel vorkommenden Anilinfarben. Anilinöl mit Fuchsin giebt Rothviolett, Violett, Blauviolett (Parme). Fuchsin mit Anilinöl und essigsaurem Natron (resp. essigsaurem Kali) liefert Rothblau, Blau und Grünblau (*Bleu de Lyon*; *Bleu de lumière*, *Bleu de nuit*). Die Ausbeute der verschiedenen so dargestellten Farben ist wesentlich von der Güte des Anilinöls abhängig. Im Durchschnitt erhält man von 1 Pfd. Fuchsin und 3 Pfd. Anilinöl etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Pfd. Anilinrothviolett, von 1 Pfd. Fuchsin und 3 Pfd. Anilinöl etwa 1 Pfd. und 6 — $7^1/_2$ Loth Blau oder Parme. Die Reinigung der verschiedenen violetten und blauen Farbstoffe besteht theils in der Entfernung des überschüssigen Anilinöles, theils, wie beim Grünblau, in der Entfernung von Roth und Anilinöl vermittelst Salzsäure. Letztere löst bei der Reinigung des Violett, resp. Blau, neben Anilinöl sämmtliches noch nicht in Violett oder Blau verwandeltes Roth auf. Um dieses und das noch überschüssige Anilinöl wiederzugewinnen, neutralisirt man die salzsaure Lösung mit Natronlauge; das Anilinöl geht in die Höhe, während der in der Salzsäure enthaltene rothe Farbstoff gefällt wird.

R. Brimmeyr[1]) (in Echternach-Luxemburg) macht Mittheilungen über die Verarbeitung der Fuchsinschmelze. Die Reinigung der (mit Arsensäure bereiteten) Schmelze, leicht ausführbar im Kleinen, bietet bei dem fabrikmässigen Betrieb Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten dar, welche bisher nur theilweise beseitigt worden sind. Die Anwendung von 2 Giften, wie Arsensäure und Anilin, erfordert nicht nur die umfassendste Sachkenntniss und Sorgfalt des Fabrikanten, um die damit beschäftigten Arbeiter vor deren schädlichen Einflüssen zu sichern, sondern zwingt ihn auch, aus gesundheitspolizeilichen Rücksichten auf Mittel zu sinnen, dieselben ausser der Fabrik für die Nachbarschaft unschädlich zu machen. Leider haben in der letzten Zeit einige Katastrophen belehrt, dass nicht von Anfang an nach dieser letzteren Richtung hin gewirkt worden, und man erst dem Uebel vorzubeugen suchte, nachdem Hülfe zu spät kam. Was die Handelswaare, das Fuchsin selbst, betrifft, so ist das meiste auf den deutschen Markt gebrachte Anilinroth arsen- und arsenigsaures Rosanilin, während man von Anfang an in Frankreich sich bemühte, ein arsenfreies Präparat darzustellen, obgleich nicht immer mit Erfolg. Indessen kann man wol annehmen, dass das jetzt als salzsaures Rosanilin im Handel vorkommende Fuchsin nur unbedeutende Mengen von Arsen enthält und bei dem grossen Reichthum des Farbstoffes für

1) R. Brimmeyr, Dingl. Journ. CLXXVI p. 462; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1139. (Vergl. auch M. Vogel, Die Entwickelung der Anilinindustrie 1866 p. 35.)



die gewöhnlichen Anwendungen ohne nachtheilige Einwirkung sein dürfte. Die verschiedenen zur Reinigung der Rohmasse in Gebrauch gekommenen Verfahren laufen alle auf ein und dasselbe Resultat hinaus — Ersparniss an Zeit, Arbeit und Chemikalien; dabei begegnet man immer der Schwierigkeit, dass in den flüssigen wie in den festen Rückständen in löslicher Form enthaltene Arsen zu beseitigen, und alle bis jetzt geprüften und empfohlenen Mittel haben sich als ungenügend erwiesen. Die Ueberführung der Säuren des Arsens in den unlöslichen Zustand direct zu verbinden mit der Darstellung der Rosanilinsalze, war Zweck derjenigen Versuche des Verfassers, dessen Resultate im Folgenden mitgetheilt sind.

Die theuerste und am wenigsten praktische Methode der Behandlung der Fuchsinschmelze mit Salzsäure, Trennung der Lösung vom Bodensatz und Saturation mit kohlensaurem Natron ist wol jetzt gänzlich verlassen und durch die rationellere Digestion mit Kochsalz verdrängt worden. Die Sättigung der salzsauren Lösung mit Kreide, Marmorpulver etc. statt Soda ist in ökonomischer Beziehung vorzuziehen, bietet weniger Unannehmlichkeiten bei der Filtration, liefert aber jedenfalls kein arsenfreies Präparat, was auf eine regelmässige Krystallisation und nachherige Verwendung zu Violett und Blau störend wirkt. Dasselbe gilt von der einfachen Abkochung der Rohmasse mit einer Auflösung von Chlornatrium und Verwendung der durch Erkalten am Boden abgeschiedenen, meist schmierigen Masse zur Krystallisation. Besser schon stellt sich die Saturation der mit Kochsalz versetzten Lösung der Rohmasse mit kohlensaurem Kalk und Abschäumen des durch die sich entwickelnde Kohlensäure an die Oberfläche der Flüssigkeit mechanisch mitgerissenen rohen Fuchsins. Die daraus erhaltenen Krystalle enthielten, bei 100° C. getrocknet, 7 Proc. Chlor. Sättigt man eine Lösung von Arsensäure in der Kälte mit kohlensaurem Kalk — der Verf. nahm Marmorpulver, welches in manchen Gegenden eben so billig wie Kreide, aber viel bequemer zum Gebrauche ist —, so bildet sich halb-saurer arsensaurer Kalk und einfach-saurer arsensaurer Kalk. Erhitzt man die klar filtrirte Lösung zum Kochen, so scheiden sich ungefähr 20 Proc. vom angewendeten kohlensauren Kalk als halb-saurer arsensaurer Kalk aus.

Der von den wässrigen Auszügen getrennte Rückstand hatte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

Wasser	2,80
In Essigsäure unlösliche organische Materie	7,71
Arsensäure	19,12
Arsenige Säure	0,68
Kalkerde	15,12
Kohlensauren Kalk	40,75
	86,18

Auch zur Bestimmung der arsenigen Säure in der Fuchsinschmelze wurden Versuche angestellt, wobei sich fand, dass die Lösungen 23,6 Proc. arsenige Säure enthielten, und 28 bis 29 Proc. Arsensäure, auf die Fuchsinschmelze bezogen. Als Ergebnisse aus seinen Untersuchungen [über deren Fortsetzung [1]) in dem nächstjährigen Jahresberichte berichtet werden wird] entnimmt der Verf.: a) dass von der angewandten Arsensäure ungefähr 50 Proc. bei der Bildung des Anilinrothes in arsenige Säure verwandelt werden [2]); b) dass bei der Sättigung mit kohlensaurem Kalk die arsenige Säure gelöst bleibt, während der grösste Theil der Arsensäure als Kalkarseniat gefällt wird; c) dass bei der Behandlung des Rohfuchsins mit kohlensauren Alkalien alle Kohlensäure ausgetrieben wird, mithin keine Bildung von kohlensaurem Rosanilin stattfindet.

D. Dawson [3]) liess sich ein Verfahren, Anilinroth durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von Arsensäure mit Anilin in geschlossenen Gefässen darzustellen, (für England) patentiren.

H. Vohl [4]) stellte Fuchsin dar aus *Chlorzinkanilin*. Wird nämlich Chlorzinkanilin mit Oxydationsmitteln gemischt im Oel- oder Paraffinbade auf 180° erhitzt, so verwandelt sich das Anilin in Fuchsin. Eine geeignete Mischung zur Fuchsindarstellung ist: 16 Th. trockenes Chlorzinkanilin, 7,2—8 Th. salpetersaures Quecksilberoxyd; besser noch wendet man zur Hälfte Oxyd-, zur Hälfte Oxydulsalz an. Beim Erhitzen im Paraffinbade scheidet sich bei 100° C. metallisches Quecksilber aus, bei 110° C. tritt starke Wasserdampfentwickelung ein; die Masse nimmt eine dunkle Färbung an und bei fortwährender Temperaturerhöhung vermehrt sich der Wasserdampf; bei 150° entwickeln sich Anilindämpfe und bei 180° C. ist die Reaktion beendet. Die Masse ist dunkelroth, fast schwarz geworden und teigig, beim Erkalten wird sie steinhart und ist leicht zu pulvern. Die erkaltete Masse wird nun mit den geeigneten Lösungsmitteln behandelt, das Fuchsin von dem Anilinpurpur durch Lösungsmittel und Präcipitation getrennt und zuletzt krystallisirt. Die anderen Oxydationsmittel, z. B. Arsensäure, Chlorzinn etc., können ebenfalls angewendet werden.

Zur Darstellung rother etc. Farben für Färberei und Druckerei mischt J. Levinstein [5]) in Berlin Rosanilin in der Kälte mit Ameisensäure, am besten zu gleichen Theilen und erhitzt dann auf 130—210° C., wobei das Gemisch erst scharlachroth, dann

---

1) Dingl. Journ. CLXXIX p. 388—396.

2) Bei den Versuchen von Hannes und F. Bolley (Jahresbericht 1863 p. 600) wurde dagegen nicht einmal ein Drittel der Arsensäure reducirt.

3) D. Dawson, Chemic. News IX p. 271.

4) Jahresbericht 1865 p. 638.

5) Deutsche Industriezeitung 1865 p. 327.

orangenroth und endlich gelborange wird. Wird die Operation bei Scharlachroth unterbrochen, die Masse nach dem Abkühlen mit Anilin oder dessen Homologen gemischt und das Ganze auf 180 — 210° C. erwärmt, so erhält man einen schönen braunen Farbstoff. Um einen violetten Farbstoff zu erhalten, mischt man das Rosanilin mit Valeriansäure (? d. Red.), am besten zu gleichen Theilen, und erhitzt das Gemisch auf 160—210° C. Für Färberei und Druckerei können die Farben entweder direct verwendet, oder weiter gereinigt werden, um dann auf bekannte Weise angewendet zu werden.

Fr. Field[1]) schildert einen Vorlesungsversuch, um die Bildung von Anilinroth zu zeigen. Er besteht darin, dass man 1 Th. Jod und 2 Th. Anilin mit einander in einem Reagensglase gelinde erhitzt. Das Produkt in Alkohol gelöst, erscheint sehr intensiv roth, und kann, in Wasser gegossen, gleich zum Färben verwendet werden. Dass die Anilinfarben bei den zahlreichen Untersuchungen über Anilin und seine Zersetzungsprodukte nicht früher gefunden wurden, hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass man früher das Anilin meistentheils aus Indigo darstellte, welcher es frei von Toluidin liefert. Die Gegenwart von Toluidin ist aber unentbehrlich zur Entstehung der Farben. Merkwürdig ist ferner, dass die Basen selbst meist farblos oder schwach gefärbt sind, während die Salze die wundervollsten Farben zeigen. Löst man das reine Rosanilin ein Mal in kaltem, dann in heissem Wasser, und setzt zu beiden Lösungen gleich viel verdünnte Schwefelsäure, so tritt die Färbung nur in der heissen Lösung ein. Umgekehrt wird eine heisse Lösung von essigsaurem Rosanilin durch Zusatz von Aetznatron sofort entfärbt, eine kalte nicht. Diese Farblosigkeit der Basen kann man zu einem hübschen Experiment benutzen. Man schreibt die Buchstaben *ANILINE*, jeden mit einer andern Basis, auf ein weisses Blatt Papier, *A* z. B. mit Methyl-Rosanilin (Violett), *N* mit Phenyl-Violett (Indigo), *I* mit Phenylblau (Blau), *L* mit Anilingrün, *I* mit Anilingelb, *N* mit Chrysanilin (Anilinorange), *E* endlich mit Rosanilin (Roth). Spritzt man nun das Papier mit einer Mischung von Essigsäure und Alkohol an, so erhält man das Wort in Regenbogenfarben.

c) *Anilinviolett.* Das von A. W. Hofmann[2]) entdeckte Dahliablau wird in der Regel mittelst Jodäthyl dargestellt und ist in Folge dessen sehr theuer. M. Vogel[3]) hat nun versucht, dem

1) Fr. Field, Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 17; Dingl. Journ. CLXXVII p. 410; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1373; Chem. Centralbl. 1865 p. 992; Polyt. Notizbl. 1865 p. 288.

2) Jahresbericht 1864 p. 533.

3) M. Vogel, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 450; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 230; Chem. Centralbl. 1865 p. 864; Deutsche In-

Jodäthyl einen weniger kostspieligen Körper zu substituiren. Sind auch die Ergebnisse nicht zum Ziele führend gewesen, so bleiben sie immer interessant genug. V. liess zuerst Chloräthyl auf eine Lösung von Rosanilin in Alkohol wirken, wobei jedoch keine Reaktion eintrat; ebenso wenig wirkten einfach und zweifach Aethylbisulfid und Mercaptan auf das Rosanilin. V. vermuthete, dass die dem Brom- und Jodäthyl entsprechenden Aethylenverbindungen ($C_4 H_4 Br_2$ und $C_4 H_4 J_2$) die nämlichen Produkte liefern würden wie die ersteren, wenn man sie in gleicher Weise mit Rosanilin behandelt; diese Vermuthung wurde durch folgenden Versuch bestätigt. Unterwirft man Anilinroth mit Aethylenbromid oder Aethylenjodid der aufsteigenden Destillation, so bemerkt man nach einiger Zeit nur bei sehr genauer Beobachtung eine Veränderung, da das Rosanilin und dessen Salze sich nicht in Aethylenbromid oder Aethylenjodid lösen. Trennt man jedoch die feste Masse von der darüber stehenden Flüssigkeit, so erhält man beim Auflösen in Alkohol eine prachtvoll violette Farbe, welche sich ganz so verhält wie das mittelst Jodäthyl dargestellte Produkt. Die Umwandlung geht rascher vor sich, wenn man anstatt des festen Farbstoffes eine alkoholische Lösung von Rosanilin oder Fuchsin benutzt. Die Zusammensetzung dieses Aethylenviolettes ist vermuthlich analog dem Aethylviolett Hofmann's. Aethylenbichlorid verhält sich ganz wie Chloräthyl, es wirkt nicht auf Rosanilin. (Ueber die Anilinviolette — die er unterscheidet als Violett-Perkin, Violett von Girard und de Laire und Violett-Hofmann — ist von E. Kopp[1]) eine Abhandlung veröffentlicht worden, die eine kritische Zusammenstellung ist der erschienenen Arbeiten über die violetten Anilinfarben.)

W. H. Perkin[2]) stellt Anilinviolett mit Hülfe von Brom dar. Zu dem Ende wird Rosanilin mit der Verbindung gemischt, die man durch Einwirkung von Brom oder Bromwasser auf Terpentinöl erhält und das Gemisch mit Alkohol, Holznaphta oder Holzgeist in einem geschlossenen, glasirten Gefäss ca. 8 Stunden lang auf 140 bis 150° C. erwärmt. Um blaues Violett zu erzeugen, werden 1 Th. bromirtes Terpentinöl, 1 Th. Rosanilin und 6 Th. Holzgeist oder Alkohol zusammengemischt und in einem im Innern gut emaillirten eisernen Gefäss, das mit einem dampfdicht aufgeschraubten, auf der untern Seite glasirten Deckel versehen ist, 8 Stunden lang auf einer Tempe-

---

dustriezeitung 1865 p. 405; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1226. (Vergl. auch M. Vogel, Die Entwickelung der Anilinindustrie, 1866 p. 60.)

1) E. Kopp, Bullet. de la société chim. 1865 Février p. 150—156.

2) W. H. Perkin, London Journ. of arts 1865 August p. 94; Dingl. Journ. CLXXVII p. 407; Monit. scientif. 1865 p. 420; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 147 und 385; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1454; Chem. Centralblatt 1865 p. 991.

ratur von 140—150° C. erhalten, worauf man abkühlen lässt; wird der Inhalt dann mit Holzgeist oder einem andern passenden Lösungsmittel verdünnt, so ist es zum Färben und Drucken gebrauchsfertig. Will man eine etwas röthere Farbe darstellen, als man bei dem obigen Verfahren erhält, so wendet man 3 Th. oder noch etwas mehr Rosanilin, 2 Th. bromirtes Terpentinöl und 15 Th. Alkohol an; um anderseits eine blauere Farbe zu erhalten, verwendet man verhältnissmässig mehr bromirtes Terpentinöl als 1 Th. auf 1 Th. Rosanilin. Zur Darstellung des bromirten Terpentinöles füllt man eine Flasche von $2^1/_2$ Liter Fassungsraum halb voll Wasser und giesst dann Brom zu, bis der Boden $1^1/_2$ Zoll hoch damit bedeckt ist. Auf das Wasser wird eine dünne Schicht, ca. $^1/_8$ Zoll, Terpentinöl gegossen und dann die Flasche geschüttelt, anfänglich vorsichtig, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden. Ist alles Terpentinöl absorbirt, so wird eine neue Schicht aufgegossen und wie vorher verfahren; dies wird so lange wiederholt, bis alles Brom gebunden ist, was daran zu erkennen, dass dasselbe das Wasser nicht mehr färbt. Das bromirte Terpentinöl sinkt auf dem Boden des Gefässes und wird, nachdem das Wasser abgegossen ist, säurefrei gewaschen, zuerst mit schwacher Kalilösung, dann mit Wasser, worauf es gebrauchsfertig ist. Eine eigenthümliche violette Farbe erhielt G. Delvaux[1]) bei der Einwirkung von Chromsäure auf Anilin. Werden 2 Th. Anilin zu einer Auflösung von 1 Th. Chromsäure in 18 bis 20 Th. Wasser zugesetzt, so bildet sich nach einiger Zeit ein tiefbrauner Niederschlag. Wird dieser nach 2 bis 3-tägigem Digeriren abfiltrirt, so erhält man, wenn man ihn mit kochendem Wasser behandelt, eine Lösung, welche Seide und Wolle violett färbt. Setzt man zur kalten Lösung Ammoniak oder kohlensaures Natron zu, so erhält man nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, die Seide und Wolle gelblichroth ohne Spur von Violett färbt; der in Wasser unlösliche Theil scheint Violett zu enthalten. Der Umstand, dass die Farbe in Alkalien löslich ist, ohne entfärbt zu werden, scheint anzudeuten, dass sie kein Rosanilinsalz ist, wofür auch ihre Löslichkeit in Benzol spricht. In starker Salzsäure löst sie sich mit grüner Farbe, doch wird durch Wasserzusatz die rothe Farbe wieder hergestellt. In verdünnter Salzsäure löst sie sich mit rother Farbe.

Smith und Sieberg[2]) (in Glasgow) stellen Anilinviolett in verschiedenen Nüancen dadurch dar, dass sie 1 Th. Rosanilin oder

---

1) G. Delvaux, Compt. rend. LX p. 1100; Monit. scientif. 1865 p. 553; Dingl. Journ. CLXXVII p. 57; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1168; Polyt. Notizbl. 1865 p. 240; Chem. Centralbl. 1865 p. 813; 1866 p. 189; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 248.

2) Smith und Sieberg, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 488.

Rosanilinsalz in einem Gemisch von ca. 2 Th. Alkohol oder mit Holzgeist versetztem Alkohol und 2 Th. Jod- oder Bromverbindungen des Aceton auflösen und das Ganze 4 oder 5 Stunden lang in einem geschlossenen Gefäss auf 100—120° C. erhitzen. Die Farbe wird um so blauer, je länger die Erwärmung fortgesetzt wird. Statt der Jod- und Bromverbindungen des Aceton können auch dergleichen Verbindungen anderer Körper aus der Acetonreihe verwendet werden.

Zur Darstellung von Lila- und Purpurfarben aus Anilin und dessen Homologen verwendet G. Phillips[1]) (in London) Eisenoxydulsalze und Arsensäure; am besten werden 100 Th. Anilin mit 200 Th. in Wasser gelöster Arsensäure gemischt und dazu eine Lösung von 100 Th. Eisenvitriol in Wasser gesetzt. Das Ganze wird in der Wärme digerirt und die Wärme so lange erhalten, bis hinreichend Wasser verdampft ist, um eine feste Masse zurückzulassen. Diese wird dann ca. 4 Stunden einer höhern Temperatur, etwa 170—200° C., unterworfen, wodurch eine trockene Masse erhalten wird, aus welcher der Farbstoff durch Alkohol oder auf andere bekannte Weise ausgezogen wird.

Um die blauen und violetten Anilinfarben, die in Wasser unlöslich sind, in höchst feinzertheiltem Zustand darzustellen, so dass sie in schwach angesäuertem Wasser leicht löslich sind, löst A. S. L. Leonhardt[2]) in Berlin (nach einem in England genommenen Patente) die trockenen Farben vollständig in Alkohol und fällt sie aus dieser Lösung, indem er letztere in eine hinreichende Masse kalten Wassers oder eine kalte Lösung irgend eines neutralen Salzes, wie Kochsalz, Chlorcalcium, schwefelsaures Natron etc. oder in kaltes Wasser giesst, das Aetznatron oder Ammoniak oder deren kohlensaure Verbindungen enthält; die Flüssigkeit wird dabei fortwährend in starker Bewegung erhalten, die gefällten Farbstoffe werden auf einem Filter gut ausgewaschen und sind dann gebrauchsfertig; das Filtrat, das aus Alkohol und viel Wasser besteht, wird destillirt, um den Alkohol wieder zu gewinnen.

d) *Anilinblau.* Ueber das *Bleu de nuit* giebt J. Levinstein[3]) folgende Notiz: Von Schlumberger und Passavant wurde essigsaures Natron mit Fuchsin und Anilinöl zur Darstellung des Lichtblaues angewandt. Um das Blau grünstichig zu machen, verfährt man besser nach folgender Methode: 3 Th. Anilinöl werden mit 1 Th. Anilinroth

---

1) G. Phillips, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 87.

2) A. S. L. Leonhardt, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 278.

3) J. Levinstein, Jacobsen's chem.-techn. Repertor. 1864 1. Halbjahr p. 21; Dingl. Journ. CLXXV p. 481; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1865 p. 55; Polyt. Centralbl. 1865 p. 350; Polyt. Notizbl. 1864 p. 383; Chem. Centralbl. 1865 p. 495.

auf 180° so lange erhitzt, bis das Roth in Violett verwandelt ist, was nach circa 3—4 Stunden eingetreten ist. Alsdann fügt man $^1/_2$ Th. essigsaures Kali zu und steigert die Temperatur auf 190°; nach circa $1^1/_2$ Stunden ist alles Roth in Blau verwandelt; man erhitzt dann noch so lange (einige Minuten), bis eine Probe auf Porcellan gestrichen, eine grünblaue Farbe zeigt. Dann giesst man die ganze Masse in Spiritus und entfernt das überschüssige Anilinöl durch Kochen in concentrirter Salzsäure. Hierbei scheidet sich das Bleu de nuit als compacte, bronzefarbige Masse aus; die überstehende Salzsäure wird dann mit Wasser verdünnt, wobei ein Niederschlag von violetter Farbe sich ausscheidet. Dieser Niederschlag löst sich in Spiritus und färbt Rothblau (im Handel Bleu de Lyon). Das zuerst ausgewaschene Lichtblau (Bleu de lumière) löst sich ebenfalls nur in starkem Alkohol. (Bemerkungen über ein in *angesäuertem Wasser lösliches* Anilinblau von Lachmann und Breuninger, ohne über dessen Bereitungsweise etwas zu sagen, bringt das Polyt. Journal [1].)

H. Vohl[2]) stellt Anilinblau aus Chlorzinkanilin (vergl. Seite 638) auf folgende Weise dar. Es wird ein Gemenge von 20 Th. salzsaurem Chlorzinkanilin mit 8 Th. salpetersaurem Quecksilberoxydul im Paraffinbade langsam erhitzt, wo dann dasselbe bei 120° C. unter starker Wasserdampfentwickelung flüssig wird und bei 140° C. unter Entwickelung von Wasserdampf und scharfen sauren Dämpfen aufschäumt; es entweicht keine Spur Salzsäure, das Gemenge nimmt eine grüne Farbe an. Bei 160° C. wird die Masse dunkel schwarzblau und es entweichen scharf riechende, ölige saure Dämpfe neben Wasser: bei 200° C. ist die Bildung der blauen Farbe beendet, eine höhere Temperatur zerstört dieselbe. Die erkaltete und gepulverte Masse wird mit siedendem Wasser ausgezogen, wodurch Spuren von Fuchsin gelöst werden, und aus dem getrockneten Rückstand lässt sich dann mit Alkohol der blaue Farbstoff ausziehen.

Behufs der Prüfung der vorhandenen Methoden, Anilinblau in Wasser löslich zu machen, ferner ein Verfahren ausfindig zu machen, das Blau in einen in Wasser vollständig löslichen Stoff umzuwandeln, stellte M. Vogel[3]) eine Reihe von Versuchen an, bei denen er gleiche Mengen der mit concentrirter Schwefelsäure behandelten Proben mit Wasser total auszog, die Extracte alle auf dieselbe Verdünnung brachte und colorimetrisch untersuchte. Er erhielt dadurch

---

1) Dingl. Journ. CLXXVI p. 323.

2) H. Vohl, Jahresbericht 1865 p. 638.

3) M. Vogel, Die Entwickelung der Anilin-Industrie 1866 p. 71: daraus im Auszuge Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 87; Dingl. Journ. CLXXIX p. 404: Deutsche Industriezeit. 1866 p. 53.

allerdings nicht das absolute, sondern nur das relative Verhältniss der löslich gewordenen Mengen und auch nur in annähernder Genauigkeit, doch sind die Resultate für die Praxis vollständig ausreichend. Wir stellen im Folgenden die Versuche und Resultate zusammen. Die nach der ersten Methode erhaltene Lösung diente als Normallösung; von den Proben wurde stets so viel genommen, dass immer das gleiche Gewicht *Bleu de Lyon* darin war.

I.	10 Grm. *Bleu de Lyon* wurden vorsichtig in ein Kölbchen eingetragen, worin sich 50 Grm. concentrirte Schwefelsäure von 66° B. befanden; das Kölbchen wurde im Oelbad eine Stunde auf 150° erhitzt, dann eine Probe genommen und erkalten gelassen.	Normallösung.
II.	Ebenso; nur wurde 2 Stund. auf 150° C. erhitzt.	Enthielt 150 Proc. weniger in Wasser lösliches Blau als die Normallösung.
III.	„ „ 3 „ „ „	„ 200 Proc. „
IV.	„ „ 4 „ „ „	„ 650 „ „
V.	„ „ 5 „ „ „ und in der 6. Stunde auf 180° C. erhitzt	„ 1500 „ „
VI.	Die Mischung I. schnell auf 150° C. erhitzt	„ 50 „ mehr
	dann erkalten gelassen	„ „
VII.	Die Mischung 1 Stunde auf 130° C. erhalten	„ 50 „ mehr
VIII.	3—4 Stunden auf 130° C. erhitzt	„ „
IX.	Die nämliche Mischung auf 120° C. erhitzt, dann vom Feuer	„ 800 „ weniger
X.	Nr. IX. auf 130° C. erhitzt, dann erkalten lassen	„ 50 „ mehr
XI.	Nr. X einige Stunden auf 130° C. erhitzt	„ „
XII.	Das nämliche Gemisch auf 130° C. 8—9 Stunden erhitzt	„ „
XIII.	1 Th. Blau, 4 Th. Schwefelsäure von 66° B. auf 130° C. erhitzt	„ ebensoviel
XIV.	Ebenso, aber 1½ Stunden lang auf 150° C. erhalten (Nicholson)	„ „
XV.	1 Th. Blau, 8 Th. Schwefelsäure von 66° B. ca. 1½ St. auf 130—140° C. erhitzt (Gilbee)	„ 100 „ mehr
XVI.	1 Th. Blau, 8—10 Th. Schwefelsäure von 66° B. 10—15 Stunden auf 130° C. erhalten	„ „
XVII.	1 Th. Blau, 20 Th. Schwefelsäure von 66° B. 1 Stunde auf 130° C. erhitzt	„ „
XVIII.	1 Th. Blau, 8 Th. rauchende Schwefelsäure ca. 6 Stunden auf 130° C. erhitzt	„ 300 „ mehr, das Blau war in Wasser vollständig löslich.

Es ergiebt sich daraus, dass bei längerm Erhitzen eines Gemisches von *Bleu de Lyon* und Schwefelsäure auf 150° C. die Löslichkeit des Blaues in Wasser schnell abnimmt, wol weil bei der hohen Temperatur die immer concentrirter werdende Schwefelsäure störend einwirkt; denn der vom Wasser gelassene Rückstand ist nicht mehr völlig in Alkohol

löslich. Es ist gleichgültig, ob man ein Gemisch von 1 Th. *Bleu de Lyon* und 5 Th. Schwefelsäure schnell auf 150° C. erhitzt, dann erkalten lässt oder es momentan bis auf 130° C. bringt oder längere Zeit auf letzterer Temperatur erhält. In jedem Falle wird bei diesen Operationen mehr Farbstoff, ca. 50 Proc. mehr, in Wasserblau verwandelt als durch das Experiment I. Wenn man dasselbe Gemisch nur bis auf 120° C. erwärmt, so wandelt sich wenig oder gar nichts in Wasserblau um; bei einer Concentration der angewendeten Schwefelsäure von 66° B. beginnt also bei 130° C. erst die eigentliche Reaktion. Nicholson's Methode (XIV) ist nicht besser als die Probe I, auch XIII ist nicht empfehlenswerth. No. XV (Vogel), XVI (Gilbee) und XVII (Bolley) kommen sich nahe gleich und übertreffen alle anderen Methoden. Anwendung von mehr Schwefelsäure als 4—5 Th. befördert also die Verwandlung. Rauchende Schwefelsäure bei 130° C. in dem angegebenen Verhältnisse angewendet, verwandelt alles Blau in Bleu soluble.

e) Anilingelb. Mit diesem Namen werden mehrere von dem Anilin abstammende gelbe Farbstoffe bezeichnet, nämlich das Chrysanilin $C_{40}H_{17}N_3$ [1]), die Pikrinsäure, das Zinalin $C_{40}H_{19}N_2O_{12}$ und das Amidodiphenylimid $C_{24}H_{11}N_3$. Das Zinalin (von M. Vogel[2]) entdeckt) bildet sich (nach Art der Mène'schen Reaktion[3])) durch Einleiten eines starken Stromes von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Fuchsin, Anilinblau, Anilingrün, Anilinviolett. Die Umwandelung des Rosanilins in Zinalin lässt sich nach M. Vogel durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{40}H_{19}N_3, H_2O_2}_{\text{Rosanilinhydrat}} - H_2O_2 + 4\,NO_3 = 5\,N + \underbrace{C_{40}H_{19}N_2O_{12}}_{\text{Zinalin}}.$$

Liess man salpetrige Säure auf eine *alkoholische Lösung* von Rosanilin oder Fuchsin einwirken, so färbte sich die Lösung bald prächtig violett, dann schön blau; dieses Blau ging später in Dunkelgrün, dann in Gelbgrün über und schliesslich nahm die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe an. (Sowol das Gelb als das intermediär entstehende Blau und Grün färben direct auf Seide und Wolle, und zwar erhält man mittelst des Blaues ein schönes Blauviolett, während das Grün nur eine schmutzige

1) Jahresbericht 1863 p. 594.

2) M. Vogel, Journ. für prakt. Chemie XCIV p. 128, 453, 464; Dingl. Journ. CLXXVI p. 79; CLXXVII p. 320; Polyt. Centralbl. 1865 p. 894, 1072; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 285; Polyt. Notizblatt 1865 p. 190, 363; Chem. Centralbl. 1865 p. 576 und 740; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 168 und 363. (Vergl. auch M. Vogel, Anilinfarben, 1866 p. 99—114.)

3) Jahresbericht 1861 p. 535.

Farbe liefert. Uebrigens muss man mit dem Blau sofort nach seiner Entstehung färben, indem es bei längerm Stehen, wahrscheinlich durch die Einwirkung der in Lösung gehaltenen salpetrigen Säure, in Grün, schliesslich in Gelb übergeht. Durch Abstumpfen mit kohlensaurem Natron das Blau oder Grün zu fixiren, gelingt nicht; bei dieser Operation wandeln sich beide Farben in ein schmutziges, etwas in Violett stechendes Roth um.) Mit Entstehung der gelben Farbe ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Rosanilin beendigt. Nimmt man zu den vorstehend angegebenen Versuchen eine *concentrirte* alkoholische Rosanilinlösung, so scheidet sich bei der Einwirkung der salpetrigen Säure bald ein Theil des Rosanilin aus, der später verharzt. Das so entstehende Harz ist selbst in Wasser nicht unschwer und mit gelber Farbe löslich, sonst zeigt es ebenfalls — zumal in Bezug auf seine färbenden Eigenschaften — das Verhalten des in Lösung gehaltenen Farbstoffes. Wenn man die vom ausgeschiedenen Harz getrennte Lösung im Wasserbad eindampft, so erhält man eine geschmolzene rothe Masse im Rückstand, welche beim Erkalten fest wird und sich leicht zerreiben lässt. So stellt der neue Farbstoff ein prachtvoll rothes Pulver dar, dessen Farbe mit der des Zinnober viel Aehnlichkeit besitzt. Mit Bezug auf diesen Umstand, und um zugleich die Abstammung aus dem Rosanilin anzudeuten, nennt M. Vogel, wie oben bemerkt, den neuen Körper Zinalin.

Die bei der Entstehung des Zinalin in alkoholischer Lösung eines Rosanilinsalzes entstehenden prachtvollen Farbenerscheinungen zeigen sich nicht, wenn man in *eine Lösung* von käuflichem Fuchsin *in Wasser* salpetrige Säure leitet; im Gegentheil geht die rothe Farbe bald in ein unansehnliches Braun über. Die in der alkoholischen Lösung eines Rosanilinsalzes beobachteten Farbephänomene sind secundäre Erscheinungen, hervorgerufen durch die gleichzeitige Bildung von Aldehyd. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht liefert folgender Versuch: Leitet man salpetrige Säure in die wässerige Lösung eines Rosanilinsalzes und setzt eine kleine Menge eines Aldehyd zu, so treten vorübergehend, wenn auch nicht in der brillanten Weise wie bei einer alkoholischen Lösung, die geschilderten Farbenwandlungen ein. Auch besitzt das Endprodukt dieselbe röthliche Farbe wie das Zinalin.

Bezüglich der Eigenschaften des Zinalins macht M. Vogel folgende Angaben. In kaltem Wasser ist es unlöslich, von heissem Wasser wird es in geringer Menge und mit rein gelber Farbe aufgenommen. Kocht man einen Ueberschuss von Z. längere Zeit mit Wasser, so löst sich ein kleiner Theil auf, während das ungelöste zu einer blätterigen durchsichtigen Masse zusammenschmilzt, die viel Aehnlichkeit mit Schellack besitzt. Alkohol löst den Farbstoff besonders beim Erwärmen leicht, viel bedeutender noch ist seine Löslichkeit

in Aether. Auch Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen das Z. auf, das sich beim Verdunsten des Lösungsmittels als durchsichtige, schön gefärbte Masse ablagert. Concentrirte Säuren lösen den Farbstoff schon in der Kälte mit goldgelber Farbe; Zusatz von Wasser scheidet jedoch fast alles Gelöste in gelben Flocken wieder aus. Von concentrirten Alkalien wird das Z. mit blauer Farbe aufgenommen. Das Z. schmilzt schon unter 100° C., bei höherer Temperatur stösst es eine Menge gelber Dämpfe aus, es entzündet sich plötzlich und verpufft mit schwachem Geräusch. Eine bedeutende Quantität leicht verbrennlicher Kohle bleibt zurück. Trocken destillirt liefert der Farbstoff eine reichliche Menge gelber Dämpfe, die sich leicht verdichten; am obern Theile des Destillirapparats condensiren sich die Oeltröpfchen, die später erstarren und einen auffallend an Lakritzen erinnernden Geruch besitzen. Zurück bleibt eine aufgeblähte Kohle. Das Z. besitzt die Eigenschaften eines wahren Farbstoffes. Es färbt Wolle und Seide schön gelb mit röthlichem Ton, doch lässt sich auch eine der Pikrinsäure ähnelnde Nüance erzielen. Die so gefärbten Zeuge halten sich an der Luft fast unverändert, auch das Licht scheint wenig zu wirken. Bringt man ein Stück mit Z. gefärbter Seide in eine Ammoniakatmosphäre, so wird die Seide prachtvoll purpurroth; leider ist diese schöne Farbe sehr unbeständig, an der Luft wird in kurzer Zeit das ursprüngliche Gelb regenerirt. Ueberhaupt giebt das Verhalten der Aetzalkalien zum Z. ein gutes Erkennungsmittel für den neuen Farbstoff ab; ein Streifen Filtrirpapier in eine Lösung des Gelb getaucht und auf die Oeffnung einer Ammoniakflasche gelegt, nimmt bald eine fast dem Rosanilin gleichende Färbung an, die beim Entfernen des Ammoniakbehälters allmälig, beim Eintauchen in Säuren sofort in Gelb übergeht. Aus der alkalischen Lösung wird der Farbstoff durch Säuren fast vollständig in leichten, auf der Oberfläche schwimmenden Flocken abgeschieden. Das Z. ist ein ziemlich stabiler Körper. Schwach oxydirende Agentien lassen es ganz unverändert. Chlor entfärbt allmälig die alkoholische Lösung vollständig. Beim Kochen eines Gemisches von Mennige und Salpetersäure mit Z. verändert sich dieses nicht im Mindesten, ebenso bringt selbst anhaltendes Sieden mit rauchender Salpetersäure keine Umwandlung hervor. Schweflige Säure lässt die alkoholische Lösung des Z. unverändert. Das Z. scheint eher saurer als basischer Natur zu sein, da es sich in Alkalien reichlich löst und von Säuren aus diesen Lösungen ausgeschieden wird.

Ohne auf die weiteren Versuche mit verschiedenen Anilinfarben einzugehen, lassen wir hier noch die Hauptergebnisse der Vogel'schen Untersuchung folgen: α) Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin und auf Anilinfarben in wässeriger oder alkoholischer Lösung entsteht als Endprodukt ohne Ausnahme ein gelber Farbstoff; die sal-

petrige Säure scheint sonach ein vortreffliches Erkennungsmittel für Anilinfarben zu sein. *β*) Der aus Anilin entstehende gelbe Farbstoff ist verschieden von dem aus den Lösungen der Anilinfarben resultirenden, da er gerade die entgegengesetzten Reaktionen zeigt. Während nämlich das Zinalin, das aus den Anilinfarben entstehende Gelb, durch Alkalien geröthet und durch Säuren wieder gelb gefärbt wird, führen umgekehrt Säuren den Mène'schen Farbstoff in Roth über, und dieses Roth wird bei Zusatz von Alkalien gelb. *γ*) Der in den Lösungen der Anilinfarben durch Einwirkung von salpetriger Säure als Endprodukt gebildete gelbe Farbstoff ist für alle Anilinfarben, der Reaktion nach, derselbe Körper, nämlich das Zinalin.

Ein weiteres Anilingelb ist das seit 1863 durch die Firma Simpson, Maule and Nicholson in London in den Handel gebrachte, was neuerdings durch C. A. Martius und P. Griess[1]) untersucht wurde. Es wird durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin dargestellt, auch ist es identisch mit dem Anilingelb, welches H. Schiff[2]) durch Einwirkung von Antimonsäure- und Zinnsäurehydrat auf Anilin erhielt. Es ist eine neue Base von der Formel $C_{24}H_{11}N_3$ und wird Amidodiphenylimid genannt, die aus dem Anilin auf folgende Weise entsteht:

$$3\,\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 6\,O = \underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{Neue Base}} + \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Carbolsäure.}} + 2H_2O_2$$

Ueber die Anwendbarkeit der neuen Base als gelber Farbstoff ist nicht viel günstiges mitzutheilen. Fast alle schwachsauren Auflösungen derselben färben Wolle und Seide intensiv citrongelb. Aus einer Lösung der Pikrinsäureverbindung kann Wolle in einer Farbe gefärbt werden, die dem Cochenilleroth, was Schönheit und Tiefe des Tons anlangt, wenig nachsteht. Dessenungeachtet haben diese Farben eine sehr untergeordnete praktische Bedeutung, weil sie flüchtig sind und in Folge dessen von den damit gefärbten Stoffen, namentlich in höherer Temperatur, nach und nach wegsublimiren. J. Fayolle[3]) (Vertreter der Gesellschaft *la Fuchsine*, place imperiale, Lyon) liess sich (am 15. Dec. 1864) ein *Brevet d'invention* (auf 15 Jahre) auf die Herstellung eines gelben Farbstoffes aus Fuchsin geben, welche darin besteht, dass man auf rohes Fuchsin oder die Rückstände bei Bereitung desselben Wasserstoff im *status nascens* (aus Zink oder Eisen und verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure) einwirken lässt. Nach einer

---

1) C. A. Martius und P. Griess, Monatsbericht der Berliner Akademie der Wissenschaften (vom 7. Dec. 1865); 1865 p. 633—640.
2) Jahresbericht 1863 p. 595.
3) J. Fayolle, Monit. scientif. 1865 p. 419.

Bemerkung der Redaktion des *Moniteur scientifique* ist die neue gelbe Farbe nichts weiter als ein Leucanilinsalz[1]), das salzsaure vielleicht.

f) *Anilinorange*. Ueber diesen Farbstoff macht E. Jacobsen[2]) folgende Mittheilungen: Bei der Darstellung von Anilinroth mittelst Anilin und salpetersaurem Quecksilberoxyd, wird, wie bekannt, das Anilinroth durch Auskochen des Harzkuchens, Erkalten der Lösung und Krystallisirenlassen gereinigt. In der Mutterlauge befindet sich nun neben kleinen Mengen von violetten und bräunlichrothen Farbstoffen auch das Anilinorange, welches von diesen dadurch getrennt wird, dass man erstere durch Zusatz von Kochsalz oder dergl. ausfällt, das Orange bleibt dann in Lösung und wird durch Eindampfen und Auslaugen des Rückstandes rein erhalten. Es ist in Spiritus völlig, wenig in kaltem Wasser, mehr in heissem Wasser löslich und färbt Seide und Wolle schön goldorange. Ausser zum Färben von Zeug dürfte sich das Anilinorange auch zur Herstellung gelbgefärbter Lacke, z. B. zum Ueberzug optischer Instrumente, von Stanniol u. s. w. eignen. Sein Preis ist gegenwärtig pro Pfund 15 bis 17 Thaler. Das Anilinorange scheint, ähnlich wie das Anilinroth, das Blau, mehrere Violetts u. s. w. das Salz einer eigenthümlichen Basis zu sein; mit Ammoniak digerirt wird es hell schwefelgelb, und nimmt, mit schwachen Säuren übergossen, wieder seine ursprüngliche orange Farbe an. M. Vogel[3]) vermuthet, dass vorstehendes Orange mit dem von Mène[4]) dargestellten Anilingelb identisch sei.

g) *Anilinbraun*. H. Köchlin[5]) sucht das als Nebenprodukt häufig in grösserer Menge auftretende Leucanilin[6]) zur Erzeugung von Braun zu verwenden. Das angewendete Leucanilin war dargestellt durch Kochen einer wässrigen Fuchsinlösung mit Zinkpulver, wobei das Fuchsin nach wenigen Minuten reducirt wird, Filtriren, Behandeln des Rückstandes mit Alkohol, der das Leucanilin löst, und Abdampfen. Das Leucanilin erscheint dann als eine gelbe harzartige Masse. In der Farbe für das Anilinschwarz mittelst Schwefelkupfer

---

1) Jahresbericht 1862 p. 557.

2) E. Jacobsen, Chem.-techn. Repertor. 1864 2. Halbjahr p. 22; Dingl. Journ. CLXXVII p. 82; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1084; Chem. Centralbl. 1865 p. 832; Kurhess. Gewerbebl. 1865 p. 621; Polyt. Notizbl. 1865 p. 202; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 118.

3) M. Vogel, Entwickelung der Anilinindustrie 1866 p. 87.

4) Jahresbericht 1861 p. 535.

5) H. Köchlin, Bullet. de la société industr. de Mulhouse XXXV p. 347; Monit. scientif. 1866 p. 262; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 387; Polyt. Centralbl. 1866 p. 79; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 474.

6) Jahresbericht 1862 p. 557.

hat nun Köchlin das Anilin durch weinsaures Leucanilin oder Fuchsin ersetzt, nach dem Drucken die Zeuge ebenso behandelt wie dies für das Anilinschwarz geschieht und so ein Dunkelbraun (*puce*) erhalten, das der Luft, den Säuren, Alkalien und Seifen ziemlich gut widersteht. Will man die Farbe durch Dämpfe fixiren, so ist die Verwendung von Schwefelkupfer nicht unbedingt nöthig. Auf Wolle ersetzt das Fuchsinbraun mit Vortheil das Orseillebraun. So war eine Farbe dargestellt aus 0,25 Liter Fuchsinlösung zu 50 Gr. pro Liter Alkohol, 0,75 Liter Gummiwasser, 50 Grm. Oxalsäure, 25 Grm. chlorsaures Kali. Bei anderen Farben war noch Indigocarmin zugesetzt worden. Man kann so alle Nüancen von Granat bis Schwarz erhalten; zur Darstellung eines mehr rothen Granat muss man die Oxydation vermindern und weniger chlorsaures Kali oder weniger Oxalsäure nehmen. Um mehr Gelb zu erhalten, braucht man der Farbe nur einen gelben Lack zuzusetzen, der kein Zinnoxydul enthält, da dieses die Oxydation erschwert und ein mehr rothes Granat giebt. Durch Behandeln einer Fuchsinlösung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhielt Köchlin die dunkelbraune Verbindung, die Hofmann erwähnt. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasserzusatz aus der Lösung in Alkohol oder Schwefelsäure gefällt; sie kann mittelst Eiweiss auf Baumwolle fixirt werden. (Das pikrinsaure Ammoniak giebt, wenn es wie Fuchsin durch fein zertheiltes Zink reducirt wird, einen rothbraunen Farbstoff, der die Wolle färbt und jedenfalls pikraminsaures Ammoniak ist.) Durand benutzt, wie Köchlin anführt, die Eigenschaft des fein zertheilten Zinkes, die Anilinfarben rasch zu reduciren, indem er Zink auf Gewebe druckt, die mit Anilinroth, -violett, -blau oder -grün gefärbt sind, dämpft und wäscht; die durch das Zink zerstörte Farbe lässt eine weisse Stelle; das bei dieser Reaktion gebildete farblose Produkt ist wieder Leucanilin. Das Zink kann auch als *Reservage für Anilinschwarz* benutzt werden. Durand hat sich nicht nur die Verwendung des Zinkes sondern auch aller Metalle patentiren lassen, welche die Anilinfarben reduciren, Zinn etc., ausserdem auch die des Cyankalium.

Ueber das Phenylbraun (*la phénicienne*), über welches im vorigen Jahresberichte [1]) bereits eine kurze Notiz gegeben wurde, sind nun ausführliche Mittheilungen gegeben worden. Das Phenylbraun entsteht durch Einwirkung der Salpeterschwefelsäure (Mischung von Schwefel- und Salpetersäure) auf flüssige und krystallisirte Phenylsäure; die Anwendung der letzteren in krystallisirter Form ist vorzuziehen. Das Fabrikationsverfahren ist sehr einfach, man braucht nur

---

1) Jahresbericht 1864 p. 540.

die Salpeterschwefelsäure auf die Phenylsäure zu giessen und einwirken zu lassen.[1]) Sobald die zwei Säuren in Berührung sind, greifen sie einander mit grosser Heftigkeit und reichlicher Entwickelung von Salpetergas an. Wenn alle Reaktion aufgehört hat, setzt man dem Gemische neue Quantitäten von Salpeterschwefelsäure zu, bis ein letzter Zusatz derselben keine rothen Dämpfe mehr entwickelt. Die Zusätze von Salpeterschwefelsäure müssen nach und nach und portionenweise geschehen, damit die Masse sich nicht erhitzt, wobei sich Phenylsäure verflüchtigen würde und sich entzünden könnte. Es ist unmöglich, genau die Verhältnisse von Salpeterschwefelsäure, welche zur vollständigen Umwandlung eines bestimmten Gewichtes Phenylsäure anzuwenden sind anzugeben. Das hängt vom Sättigungszustande der Säure und von der Operationsweise ab. Wenn man das Gemisch vor dem Zusatze der Säure erkalten lässt, und concentrirte Schwefelsäure anwendet, sind gewöhnlich 10—12 Kilogrm. Salpeterschwefelsäure für 1 Kilogrm. Phenylsäure erforderlich. Nach der Behandlung mit Säure ist die Operation beendigt. Man schüttet dann die Flüssigkeit in eine grosse Menge Wasser, wodurch sofort ein reichlicher Niederschlag entsteht, welcher gesammelt, gewaschen und getrocknet wird und das neue Farbmaterial darstellt. Die saure Flüssigkeit enthält keinen Farbstoff mehr aufgelöst, wenn sie sich durch Wasser nicht mehr trübt. Das Waschen des Farbstoffs mit Wasser ist sehr langwierig; es sind mehrere Tage erforderlich, um ihm die letzten Säurespuren zu entziehen. Zur Benutzung für die Färberei kann man sich jedoch mit einem unvollständig ausgewaschenen Produkte begnügen. Der auf diese Weise dargestellte Farbstoff hat eine braune Farbe. Er ist in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem oder kochendem ganz unlöslich; hingegen ist er sehr löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, deren Lösungsvermögen vergrössert wird, wenn man in denselben vorher krystallisirte Weinsäure auflöst. In Kali, Natron und Ammoniak löst sich der Farbstoff mit Leichtigkeit auf; diese Lösungen haben eine veilchenblaue Farbe. Aetzkali löst ihn ebenfalls. Er schmilzt bei niedriger Temperatur, indem er schwarz wird, und verhält sich in diesem Falle wie ein wirkliches Harz. Das Phenylbraun, ein amorphes Pulver, ist ein Gemenge von zwei Farbstoffen, einem gelben und einem schwarzen, welche die gleichen färbenden Eigenschaften besitzen. Die *färbenden Eigenschaften des Phenylbrauns* wurden sehr sorgfältig untersucht, und die Versuche des Verf. sind in jeder Hinsicht von E. Dolfuss be-

---

1) Bullet. de la société industrielle de Mulhouse 1864 Nov. p. 499; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 226; Monit. scientif. 1865 p. 172; Dingl. Journ. CLXXV p. 304; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1865 p. 101; Polyt. Centralbl. 1865 p. 718; Polyt. Notizbl. 1865 p. 209; Chem. Centralblatt 1865 p. 719, 805; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 74.

stätigt worden. Letzterer äussert sich darüber wie folgt: Roth hat seit 1863, wo er das Phenylbraun entdeckte, dasselbe in ziemlich grossem Maassstabe fabricirt. Gegenwärtig kostet das Kilogrm. 40 Frs. und wahrscheinlich wird dieser Preis noch bedeutend vermindert werden, was zu wünschen wäre, denn das Phenylbraun, obgleich nicht von so glänzender Nüance wie das Fuchsin und Anilinviolett, ist unter allen Theerfarbstoffen derjenige, welcher die mannigfaltigsten und echtesten Nüancen liefert. Zu vorstehender Vorschrift Roth's zur Darstellung des Phenylbrauns bemerkte P. Bolley [1]), dass die Reaktion minder stürmisch vor sich geht, wenn man zuerst die Phenylschwefelsäure darstellt und dieser allmälig Salpetersäure zusetzt. Der bedeutendste Wolldrucker Oesterreichs versicherte B., dass die Ausgiebigkeit und die gesättigte Tiefe der Farbe auf Wollstoffen ihr bald grosse Ausdehnung verschaffen werde.

Nach den angewendeten Beizmitteln widersteht er nämlich der oxydirenden Wirkung des Sonnenlichtes und selbst des Chlorkalks. Wie die Anilinfarbstoffe färbt das Phenylbraun die Seide und Wolle ohne Hülfe irgend eines Beizmittels. Die Nüancen, welche es erzeugt, sind die des sogenannten Havannabraun; dieselben übertreffen aber an Reinheit und Glanz die analogen Nüancen, welche Gemische von Farbholzextrakten und Orseille liefern. Man kann daher annehmen, dass das Phenylbraun wegen dieser Vortheile in Zukunft eine Rolle in der Seiden- und Wollweberei spielen wird. Ueberdiess ist eine directe Farbe auch in den Gemischen stets vorzuziehen. Das Phenylbraun zeigt gewisse Analogien mit dem Farbstoff des Catechu, indem die oxydirenden Metallsalze seinen Ton ebenfalls beträchtlich erhöhen. Ein mit Phenylbraun gefärbtes Woll- oder Seidengewebe, welches gelblichbraun ist, erhält eine schöne granatbraune Farbe durch Eintauchen in eine Auflösung von chromsaurem Kali oder besser noch von mit Schwefelsäure angesäuertem chromsaurem Kupferoxyd. Das salpetersaure Kupferoxyd bringt eine analoge Wirkung hervor, aber in geringerem Grade. Man kann zu demselben Resultate gelangen, indem man das oxydirende Metallsalz direct dem Farbbade zusetzt, was sogar vorzuziehen ist, weil man dann die beabsichtigten Nüancen mehr in der Gewalt hat. Nach der Stärke der Farbbäder und der angewendeten Oxydationsmittel variiren die Töne, welche das Phenylbraun auf Seide und Wolle liefert, vom dunklen Granatbraun bis zum hellen Rostgelb. Die mit zinnsaurem Natron und mit Tannin gebeizten Baumwollgewebe absorbiren das Phenylbraun ebenfalls mit grosser Leichtigkeit und er-

---

1) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1865 p. 101; Dingl. Journ. CLXXVII p. 401; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1373; Chem. Centralbl. 1865 p. 1008; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 387.

halten durch eine heisse Passage in chromsaurem Kali eine dunkle Holzfarbe; in diesem Falle wird die Nüance durch die Alkalien in Blau umgeändert und der Farbstoff wird sogar durch Seife leicht abgezogen, was bei den Seiden- und Wollgeweben nicht geschieht.

Hinsichtlich der Anwendung des Phenylbrauns zum Zeugdruck lieferten die zahlreichen Versuche des Verf. keine Resultate von grossem Interesse, auch nicht auf Seide und Wolle.

Auch E. Jacobsen[1]) berichtet über Anilinbraun. Bringt man in einem Kolben 1 Th. Pikrinsäure mit 2 Th. Anilin zusammen, so erwärmt sich die Mischung und die Pikrinsäure löst sich bald zu einer dickflüssigen orangegelben Flüssigkeit auf. Erhitzt man diese im Glycerinbade auf 110 bis 120° C., so bräunt sie sich mehr und mehr und es entweichen Wasserdämpfe. Bringt man die Temperatur dann auf 140° bis 160° C., so beginnt unter Schwärzung und Verdickung der Masse eine Entwickelung von Ammoniak, die bei einer Steigerung der Temperatur auf 170 bis 175° plötzlich so stürmisch wird, dass ein Uebersteigen aus dem Kolben nicht zu vermeiden ist. Die Temperatur steigert sich dabei von selbst um ca. 20°. Um dies zu vermeiden, hält man daher die Temperatur auf 140 bis höchstens 160° so lange ein (einige Stunden hindurch), bis noch merkliche Ammoniakentwickelung stattfindet, oder bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gebracht, dieses möglichst schwach gelb färbt und beim Erstarren sich leicht zu Pulver zerreiben lässt. Die fertige schwarze Schmelze giesst man unter Umrühren in stark salzsäurehaltiges Wasser und kocht sie darin wiederholt aus, um sie vom anhängenden unzersetzten Anilin zu befreien. Besser ist es, die Schmelze vor dem Auskochen und nach dem Erkalten zu mahlen, da ihr ein rother Farbstoff anhängt, der selbst durch wiederholtes Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser nicht fortzuschaffen ist. Der mit saurem Wasser ausgekochte Rückstand wird auf einem Spitzbeutel gesammelt und zuerst mit verdünnter Sodalösung, dann mit reinem Wasser gut ausgesüsst. Er stellt ein schwarzes amorphes Pulver dar, welches je nach der Temperatur, bei welcher man die Pikrinsäure auf das Anilin einwirken liess, ganz oder theilweise in Alkohol löslich ist. Hat man die Temperatur möglichst niedrig gehalten, natürlich ohne die zur Bildung des Farbstoffes nöthige Entwickelung von Ammoniak zu unterbrechen, so wird der fertige Farbstoff sich leicht und völlig in Alkohol lösen lassen, schwer und nur theilweise, wenn die Temperatur zu hoch stieg. Der gereinigte

1) Jacobsen, Chem.-techn. Repertor. 1865 1. Halbjahr p. 19; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 312; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1659; Chem. Centralbl. 1865 p. 1067; Polyt. Notizbl. 1865 p. 331; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 434.



Farbstoff löst sich mit kirschbrauner Farbe in Alkohol, besser in mit Schwefelsäure angesäuertem oder mit Glycerin versetztem Alkohol. Er färbt Seide und Wolle direct, Seide tief corinthfarben, Wolle schwarzbraun mit einem Stich ins Violette. Da er gewöhnlich noch kleine Mengen jenes oben erwähnten rothen Farbstoffes, sowie von unzersetzter Pikrinsäure enthält, kann man ihn durch nochmaliges Erhitzen mit Anilin (er löst sich in Anilin auf) auf 140 — 150°, bei welcher Temperatur man die Lösung einige Zeit erhält, und nachheriges Behandeln der Schmelze mit Salzsäure etc. reinigen. Trägt man die Schmelze in concentrirte Schwefelsäure ein, so löst sie sich darin auf; wird sie nach einiger Zeit in Wasser gegossen und mit Kochsalz ausgesalzen, so erhält man denselben Farbstoff in einer leichter in Alkohol löslichen Form. Der rothe Farbstoff, welcher sich in dem sauren Auszug der Schmelze befindet, besteht aus pikrinsaurem Rosanilin. Die Quantität, in der er neben dem braunen Farbstoffe auftritt, wechselt, je nachdem die ganze Operation geleitet wurde, ebenso die des braunen Farbstoffes. Z. B. erhielt J. einmal aus $^1/_2$ Pfd. Pikrinsäure und 1 Pfd. Anilin 1 Pfd. 3 Lth. braunen Farbstoff und $1^1/_2$ Lth. pikrinsaures Rosanilin (die saure Waschflüssigkeit enthält noch beträchtliche Quantitäten von salzsaurem Anilin). Neuerdings ist es J. gelungen, den braunen Farbstoff auf eine noch einfachere Weise und völlig in Wasser, verdünntem Alkohol, Alkalien und Säuren löslich, darzustellen. Noch auf eine dritte Art erhält man einen Farbstoff, der ungemein viel Aehnlichkeit mit dem beschriebenen braunen Farbstoff hat. Fügt man nämlich zu einer concentrirten Lösung von chromsaurem Ammoniak eine der angewendeten Chromsäure äquivalente Menge von käuflichem Anilin, so geschieht selbst beim Kochen keine Einwirkung, setzt man dann aber Ameisensäure bis zur schwach sauern Reaktion hinzu, so färbt sich die Mischung sehr bald tief dunkelbraun, und es scheidet sich nach längerm Kochen (fortgesetzt unter Ersatz des verdampften Wassers bis alle Chromsäure reducirt ist) ein brauner Kuchen ab. Diesen behandelt man mit verdünnter Salzsäure und wäscht mit Wasser. Er löst sich völlig in Alkohol mit kirschrother Farbe auf und färbt Seide genau so, wie der obige aus Pikrinsäure und Anilin erhaltene Farbstoff.

h) *Anilinschwarz* [1]). A. Paraf [2]) stellt (bei Roberts Dale & Comp. in Manchester) ein neues Anilinschwarz in folgender Weise

1) Jahresbericht 1864 p. 539.

2) A. Paraf, Bullet. de la société industr. de Mulhouse XXXV p. 345; Chemical News 1866 Nr. 322 p. 51; Monit. scientif. 1866 p. 257; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 389; Polyt. Centralbl. 1866 p. 207; Chem. Centralbl. 1866 p. 44; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 486.

dar: Durch Zersetzen eines Gemisches von Flussspath und Sand durch Schwefelsäure bereitet er zunächst Kieselfluorwasserstoffsäure und löst dann in einer wässerigen Lösung dieser Säure von 8° B. salzsaures Anilin auf. Diese Lösung wird, passend verdickt, auf die Zeuge aufgedruckt, die mit chromsaurem Kali präparirt sind und giebt dann durch Oxydirung das Schwarz. Die Präparirung mit chromsaurem Kali ist nur dann nöthig, wenn man die Drucktücher schonen will. Hat man aber besondere Drucktücher, so setzt man das chlorsaure Kali der Farbe zu und das Gewebe bedarf dann keiner Präparirung. Bei einer Fixirungstemperatur von 32 bis 35° C. bildet die Kieselfluorwasserstoffsäure mit dem Kali des chlorsauren Salzes fluorkieselsaures Kali. Die Chlorsäure wird frei, ein Theil von ihr wirkt auf die Salzsäure des salzsauren Anilin und bildet ein Gemisch von freiem Chlor und anderen intermediären Verbindungen von Chlor und Sauerstoff, die ebenso wie die übrige Chlorsäure auf das Anilin wirken und das Schwarz bilden. Die Richtigkeit dieser Erklärung lässt sich leicht nachweisen, wenn man durch Lösen von Anilin in einer wässerigen Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure in Wärme kieselfluorwasserstoffsaures Anilin bildet, das man beim Erkalten der Masse in glänzenden Schuppen erhält. Setzt man zu einer wässerigen Lösung dieses in Wasser sehr leicht löslichen Salzes eine Lösung von chlorsaurem Kali, so erhält man kieselfluorwasserstoffsaures Kali und chlorsaures Anilin; man kann diese Lösung bis zum Kochen erhitzen, ohne dass sich eine Spur Schwarz bildet; setzt man aber nur 1 oder 2 Tropfen Salzsäure zu, so entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag. Dieses Schwarz lässt sich sehr gut in allen Arten Krapp-, Garancin- und Alizarinfarben verwenden, das Verfahren ist ganz dasselbe wie für Holzschwarz. Die Farbe enthält keine Spur von Metall oder Metalloxyden, ist viel billiger als die bisher angewendete und hat den grossen Vortheil, an der Luft nicht grün zu werden.

Rosenstiel[1]) stellte eine Reihe von Versuchen über die Bildung von Anilinschwarz an. Er untersuchte drei bekannte Anilinschwarzmodificationen, das eine mit weinsaurem Anilin und Schwefelkupfer, das zweite mit chlorwasserstoffsaurem Anilin und Schwefelkupfer, das dritte nach Paraf's oben angegebener Methode mittelst Kieselflusssäure, sowie als neue eins mit chlorsaurem Ammoniak und chlorwasserstoffsaurem Anilin, eins mit chlorsaurem Anilin allein, eins mit einem Gemisch von chlorsaurem Anilin mit chlorwasserstoffsaurem Anilin in verschiedenen Verhältnissen, endlich eins mit einem Gemisch

1) Rosenstiel, Bullet. de la société. de Mulhouse 1865 p. 486; Dingl. Journ. CLXXIX p. 65; Monit scientif. 1866 p. 258; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 25.

von doppeltschwefelsaurem Ammoniak und chlorsaurem Kali. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden stets dieselben Mengen Anilin und chlorsaures Kali oder äquivalente Mengen der anderen erwähnten chlorsauren Salze angewendet und alle Gemenge mit einem aus Traganthwasser und in Wasser gelöster gerösteter Stärke bestehenden Verdickungsmittel auf gleiches Volumen gebracht. Die Proben wurden gleichzeitig auf der Walzendruckmaschine gedruckt, 40 Stunden lang in den Oxydationsraum gebracht, durch Soda und doppeltchromsaures Kali passirt, geseift und endlich getrocknet. Alle hatten Schwarz gegeben. Ch. Dolfuss und Schäffer beurtheilten die Muster, ohne die angewendeten Verfahren zu kennen, nach der Schönheit des Schwarz folgendermaassen: Als gleich gut wurden befunden das Schwarz mit Schwefelkupfer und das mit chlorsaurem Ammoniak, dann kam das Schwarz mit Kieselflusssäure, das zwar sehr dunkel, aber von weniger schöner Nüance war. Das doppeltschwefelsaure Ammoniak, das chlorsaure Anilin, die Gemische von chlorsaurem und chlorwasserstoffsaurem Anilin gaben ebenfalls sehr schöne, aber weniger intensive Schwarz. Bei der Untersuchung der Veränderung der Gewebe fand sich das Muster mit chlorsaurem Ammoniak am wenigsten, das mit Schwefelkupfer sowie das mit chlorsaurem Anilin etwas mehr verändert, am meisten aber die mit doppeltschwefelsaurem Anilin und mit Kieselflusssäure. Es ergiebt sich daraus, dass das chlorsaure Ammoniak mit dem chlorwasserstoffsauren Ammoniak ein schönes Schwarz giebt, das wie Paraf's Schwarz kein Kupfer enthält, gegen letzteres aber den Vorzug hat, die Gewebe nicht anzugreifen. Das chlorsaure Ammoniak scheint ein werthvolles Oxydationsmittel zu sein, das wegen seiner langsamen Wirkung vielleicht noch andere Verwendungen, wie z. B. zur Oxydation des Catechu, wird finden können.

M. Vogel[1]) giebt in seiner „Entwickelung der Anilin-Industrie" folgende Notiz über das Anilinschwarz: „Das neueste und beste Anilinschwarz" komme unter der Benennung „*Noir d'Anilin-Lucas*" — Anilinschwarz „Lucas" — in den Handel, während es die Engländer „*Petersen's Anilin-Black*" nennen. Dieses interessante Produkt wird als schwarze Druckfarbe von Friedr. Petersen in St. Denis fabricirt, eine Firma, an die der Erfinder Lucas sein Geheimniss abtrat. Für Deutschland hat die Fabrik von Fried. Krimmelbein in Leipzig die Einführung der Lucas'schen Erfindung übernommen. Lucas, ein Franzose, welcher längere Zeit Colorist in einer bedeutenden Fabrik Rouens war, machte bereits im Jahre 1863 seine Entdeckung und brachte sie bei den schwarz zu bedruckenden Zeugen

1) M. Vogel, Entwickelung der Anilin-Industrie, Leipzig 1866 p. 95; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 43.

schon längst in Ausübung, ohne das Geheimniss irgendwie zu verrathen. Vielmehr schloss er, nachdem er die Rouener Kattundruckerei verlassen, mit dem Fabrikanten Fried. Petersen in Schweizerhalle und St. Denis einen Vertrag ab, wonach dieser die Herstellung und den Verkauf des „Anilinschwarz-Lucas“ übernahm. Die werthvollste Eigenschaft desselben ist die, dass es bereits als Farbe besteht und zu seiner vollständigen Entwickelung nur einer geringen Oxydation bedarf. Als flüssige schwarze Masse in den Handel kommend, braucht es nur mit Stärke verdickt, aufgedruckt und oxydirt zu werden, um dem Zeuge die brillantesten Nüancen zu verleihen. Bis jetzt bekam der Drucker von den chemischen Fabriken nur das salzsaure Anilin geliefert und die lästige Präparation der schwarzen Farbe war ihm vorbehalten; jetzt fallen diese Uebelstände für den Coloristen weg, er bekommt ein fertiges Produkt in die Hände. Das „Anilinschwarz-Lucas“ übertrifft durch seine vortheilhaften Eigenschaften, Schönheit und Solidität alle ähnlichen schwarzen Farben und vor Allem das so beliebte Garancine-Schwarz. (Andeutungen über die Bereitung des Lucasschwarz giebt E. Köchlin in der unten citirten Arbeit.) Den im vorigen Jahresberichte gegebenen Mittheilungen von Lauth[1]) schliessen sich fast gleichlautende Referate von Käppelin[2]) und von Th. Schneider[3]) an, auf welche einfach verwiesen sei. Ueber die Entstehungsweise und Herstellung des Anilinschwarz veröffentlichte C. Köchlin[4]) eine ausführliche Abhandlung. Endlich bringt der *Monit. scientif.*[5]) eine Schilderung der verschiedenen Methoden der Darstellung von Anilinschwarz von Lightfoot, Cordillot und Lauth.

i) *Naphtylfarben*[6]). P. und E. Depouilly[7]) geben eine Methode an zur technischen Darstellung der Phtalsäure[8])

1) Jahresbericht 1864 p. 539.

2) Käppelin, Annales du génie civil 1865 Avril p. 237; Dingl. Journ. CLXXVI p. 392; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1002; Chem. Centralbl. 1865 p. 725; Polyt. Notizbl. 1865 p. 261.

3) Th. Schneider, Bullet. de la société industr. de Mulhouse XXXV p. 176; Monit. scientif. 1865 p. 467; Dingl. Journ. CLXXVI p. 467; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1005.

4) C. Köchlin, Monit. scientif. 1865 p. 769; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 488—496.

5) Monit. scientif. 1865 p. 970.

6) Jahresbericht 1861 p. 545; 1864 p. 540.

7) P. und E. Depouilly, Compt. rend. LXI p. 82; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 10; Monit. scientif. 1865 p. 656, 748; Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 441; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 64; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1214; Chem. Centralbl. 1865 p. 822; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 316; Polyt. Notizbl. 1866 p. 68.

8) Jahresbericht 1864 p. 705.

und Chloroxynaphtalsäure. Als Laurent[1]) Naphtalinbichlorür mit Salpetersäure in der Siedehitze behandelte, erhielt er bebekanntlich Phtalsäure $C_{16}H_6O_8$ (die auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin und Alizarin sich bildet). Wird nun Chlornaphtalinbichlorür auf gleiche Weise behandelt, so erhielt man Phtalsäure und ein Produkt von butterartiger Consistenz, aus welchem er durch Aether und Alkohol einen krystallisirten Körper, das Chloroxynaphtylchlorür, $C_{20}H_4Cl_2O_4$, ausziehen konnte, das durch alkoholische Kalilösung sich in Chloroxynaphtylsäure, $C_{20}H_5ClO_6$, umwandelte, nach der Gleichung:

$$C_{20}H_4Cl_2O_4 + 2KO = C_{20}H_4ClKO_6 + KCl.$$

Die Verff. liessen auf Naphtalin chlorsaures Kali und Salzsäure wirken und erhielten ein Gemenge von Naphtalin- und Chlornaphtalindichlorür und nur eine sehr geringe Menge von Monochlorür. Letzteres und die anderen öligen Chlorüre lassen sich leicht beseitigen; das Gemenge der Dichlorüre wird von Salpetersäure im Wasserbade angegriffen; man erhält eine grössere Quantität von Chloroxynaphtylchlorür. Bei heftigerer Einwirkung der Säure würde sich dieses Chlorür in Phtalsäure verwandeln; bei gemässigterer Einwirkung der Salpetersäure auf die beiden Dichlorüre wird das Naphtalindichlorür in Phtalsäure und der grössere Theil des Chlornaphtalindichlorürs in Chloroxynaphtylchlorür umgewandelt. Die Phtalsäure zieht man durch siedendes Wasser aus, lässt sie krystallisiren und verwandelt sie durch die von den Verff. früher angegebenen Mittel in Benzoësäure. Der in Wasser unlösliche Theil wird von kaustischen Alkalien angegriffen. Das Chloroxynaphtylchlorür wird in chloroxynaphtalsaures Alkali verwandelt und gelöst; man trennt es vom festen Rückstande und neutralisirt durch eine Mineralsäure, worauf sich die Chloroxynaphtalsäure in unreinem Zustande absetzt. Um sie zu reinigen, wird ihr neutrales Natronsalz mit einer hinreichenden Menge Alaunlösung versetzt, um eine Substanz von brauner Farbe abzuscheiden, welche die Säure verunreinigt. Die filtrirte Flüssigkeit, durch eine Mineralsäure neutralisirt, scheidet die Chloroxynaphtalsäure in Form krystallinischen blassgelben Pulvers ab. Dieselbe sublimirt in schönen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in siedendem, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie gelöst und durch Wasser ohne Veränderung daraus wieder abgeschieden. Es ist eine verhältnissmässig starke Säure, sie zersetzt die alkalischen Acetate und ist daher sehr löslich in derartigen Salzen. Sie verbindet sich mit mineralischen und organischen Säuren und giebt verschiedenartig gefärbte Salze. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind sehr

1) Vergl. Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie 1855 III p. 527.

löslich in Wasser, weniger löslich in einem Ueberschusse von Alkali, löslicher dagegen bei Gegenwart von Essigsäure. Sie sind dunkelroth gefärbt, ihre Lösungen blutroth. Das Kalksalz setzt sich aus seiner siedenden Lösung in seideglänzenden, goldgelben, in kaltem Wasser wenig löslichen Krystallen ab. Das Barytsalz ist wenig löslich und schön orangefarbig, das Thonerdesalz hat die Farbe des Krapprothes: das Eisenoxydulsalz ist ein körniger, fast schwarzer Niederschlag; das Kupfersalz ist lebhaft roth, das Zink- und Cadmiumsalz rothbraun, das Bleisalz roth, das Nickel- und Kobaltsalz granatroth, das Quecksilbersalz lebhaft roth, das Anilinsalz schön roth, das Rosanilinsalz grün, löslich in Wasser, mit schöner grüner Farbe. Die Chloroxynaphtalsäure färbt ohne Anwendung von Beizen die Wolle intensiv roth, mit anderen Farbstoffen gemengt, giebt sie verschiedenartige Töne und gestattet überhaupt eine vortheilhafte Anwendung zu Färberzwecken.

H. Köchlin[1]) berichtet über einen neuen blauen Farbstoff, der durch Reduktion aus Chloroxynaphtalsäure gewonnen wird. Man kocht eine alkalische Lösung von chloroxynaphtalsaurem Natron mit fein gepulvertem Zink, wobei nach 15—20 Minuten die Reaktion eintritt und eine blassgelbe Farbe entsteht. Man decantirt und setzt der Flüssigkeit Ammoniak zu, worauf dieselbe in einigen Stunden schön grün wird; dann neutralisirt man mit einer Säure und wäscht den dabei entstehenden braunen flockigen Niederschlag auf dem Filter aus. So erhält man einen Körper, der im trockenen Zustand grün mit metallischem Reflex ist und der auch durch Reduktion des chloroxynaphtalsauren Ammoniak oder der Chloroxynaphtalsäure mittelst Zink und Zusatz von Ammoniak nach beendeter Reaktion dargestellt werden kann. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in kochendem Anilin mit rother und in concentrirter Schwefelsäure, aus der sie durch Wasser mit violetter Farbe gefällt wird, mit grüner Farbe löslich. Die violette Lösung des Körpers in Alkohol nimmt durch Wasserzusatz eine schöne blaue Farbe an, die durch Säuren roth wird. Die ammoniakalische alkoholische Lösung ist durchsichtig blau, erscheint aber im reflektirten Licht so roth, als hielte sie Carmin suspendirt. Der Farbstoff färbt Wolle violett und kann auf Baumwolle mittelst Albumin fixirt werden. Die verdünnte alkoholische Lösung färbt Seide, Wolle und mit Albumin gebeizte Baumwolle blau; bei Zusatz von Säuren zu dem Farbbade werden diese Stoffe roth gefärbt. Der Farb-

---

1) H. Köchlin, Bullet. de la société industr. de Mulhouse XXXV p. 438; Monit. scientif. 1866 p. 263; Dingl. Journ. CLXXIX p. 67; Polyt. Centralbl. 1866 p. 284; Polyt. Notizbl. 1866 p. 70; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 26.

stoff ist also wie Lakmus blau oder roth, je nachdem er alkalisch oder sauer ist.

C. A. Martius und P. Griess[1]) haben die von Wolff und Strecker[2]) begonnenen Untersuchungen über den Zusammenhang der Chloroxynaphtalinsäure und dem Alizarin fortgesetzt und gefunden, dass ein Zusammenhang nicht besteht. Dagegen ist es ihnen gelungen, aus dem Naphtalin zwar eine Verbindung von der Zusammensetzung des Alizarins darzustellen, allein dieselbe ist nur isomer, nicht identisch mit diesem Farbstoffe und zeigt ähnlich der Chloroxynaphtalinsäure einen wohl ausgeprägten Säurecharakter. Wird Dinitronaphtylalkohol, $C_{20}H_6(NO_4)_2O_2$, mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht eine in schönen Prismen krystallisirende Zinndoppelverbindung

$$C_{20}H_6(NH_2)_2O_2, HCl, SnCl_2.$$

Die in dieser Verbindung anzunehmende Base, $C_{20}H_6(NH_2)_2O_2$, konnte ihrer veränderlichen Natur wegen nicht isolirt werden. Durch Zersetzung der Zinnverbindung mittelst Schwefelwasserstoff und Uebersättigen des sauren Filtrats mit Kalilauge scheidet sich bei Luftzutritt unter Sauerstoffabsorption eine gelbe krystallinische Substanz, $C_{20}H_8NO_2$ ab, welche einen basischen Charakter besitzt. Mit Säuren bildet sie sehr beständige, durch Farbenpracht und Krystallisationsfähigkeit gleich ausgezeichnete Salze. In einem merkwürdigen Kontraste zur Stabilität dieser Salze steht das Verhalten der Base gegen neutrale Lösungsmittel. Allerdings lässt sich dieselbe aus kaltem Alkohol, ohne dabei Veränderung zu erleiden, umkrystallisiren; sowie man sie aber mit Alkohol oder Wasser zum Kochen erhitzt, tritt Spaltung derselben nach folgender Gleichung ein:

$$C_{20}H_8NO_2 + H_2O_2 = C_{20}H_7NO_4 + NH_3.$$

Der neue Körper, $C_{20}H_7NO_4$, krystallisirt in schönen, gelbrothen Nadeln. Er ist indifferenter Natur, da er weder von Salzsäure noch von Kalilauge in der Kälte eine Veränderung erleidet. Kochende Salzsäure bewirkt sofortige Umsetzung, wobei nach der Gleichung:

$$C_{20}H_7NO_4 + H_2O_2 = C_{20}H_6O_6 + NH_3$$

endlich die Verbindung von der Zusammensetzung des Alizarins erhalten wird. Sie krystallisirt in gelben Nadeln oder Blättchen, welche sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether lösen. Wie Alizarin ist dieselbe bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar und ausserdem wird sie wie dieses beim Erhitzen mit Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. In Ammoniak ist sie mit gelbrother

1) C. A. Martius und P. Griess, Annal. der Chemie und Pharm. CXXXIV p. 375; Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 315; Chem. Centralblatt 1865 p. 699; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 35.

2) Jahresbericht 1861 p. 543.



Farbe löslich; durch Chlorbarium entsteht in dieser Lösung keine Fällung, wodurch sie sich sofort vom Alizarin auf das Bestimmteste unterscheidet. Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird von der neuen Verbindung nicht gefärbt, Wolle und Seide dagegen gelb. Mit Basen bildet sie wie die Chloroxynaphtalinsäure eine Reihe zum Theil schön krystallisirter Salze.

k) Farbstoffe aus Carbolsäure. Dullo[1]) sucht (wie viele Andere schon vor ihm[2])) mittelst der Phenylschwefelsäure Farbstoffe darzustellen. Setzt man auf 1 At. in Wasser gelöstes phenylschwefelsaures Ammoniak $^1/_2$ At. oder weniger Kalibichromat, so färbt sich die Flüssigkeit ohne Trübung braun; beim Eindampfen derselben scheidet sich ein braunes Pulver ab und beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer Gallerte, die sich leicht in Wasser zertheilt, von Alkalien schwer, von schwachen Säuren dagegen leicht gelöst wird. Man kann mit diesen Flüssigkeiten färben; je länger man die Wolle im Farbebade kocht, desto mehr geht der ursprünglich reine braune Ton in den röthlichen über. Unter allen Umständen muss die Oxydation so weit getrieben werden, dass die Carbolsäure nicht mehr riecht, da sonst die gefärbte Wolle leicht den penetranten, nicht zu beseitigenden Geruch nach Carbolsäure besitzt. Oxydirt man das phenylschwefelsaure Ammoniumoxyd mit Chlorkalk, so bildet sich ein nicht reiner, blauer, mehr oder weniger in den grauen übergehender Farbeton, der grosse Neigung hat, sich in die braune Farbe umzuwandeln. Wird ungebeizte Wolle in die blaue Flüssigkeit eingetaucht, so färbt sie sich blaugrau und dieser Farbeton ändert sich auf der Wolle nicht mehr. Lässt man aber das Farbebad einige Tage stehen, oder setzt man mehr Chlorkalk zu als zur Bildung der blauen Farbe nothwendig ist, oder erwärmt man, so geht die Farbe durch Grau in Braun über. Durch Oxydation der Phenylschwefelsäure durch Salpetersäure erhält man als Endprodukt Trinitrophenylsäure; setzt man weniger Salpetersäure zu, so erhält man ein braunes Harz, aus dem man, wie auch Dolfuss angegeben hat, den catechubraunen Farbstoff mit Alkalien ausziehen kann. Setzt man zur Carbolsäure weniger Schwefelsäure, als zur Bildung der Phenylschwefelsäure nöthig und zu 10 Proc. der angewendeten Carbolsäure starke Salpetersäure, so erhält man ein Harz, das in der alkalischen Lösung olivengrün färbt. Der auf die Faser befestigte Farbstoff verändert sich nicht mehr; dagegen hat der in Alkali gelöste Farbstoff durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft Neigung braun zu werden. Noch besser erhält man den olivengrünen Farbstoff, wenn man die mit Salpetersäure unvollkommen oxydirte

1) Dullo, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 193.
2) Jahresbericht 1861 p. 537; 1862 p. 583; 1863 p. 598.

Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, in ein kupfernes Gefäss giesst, Zinkblech hineinstellt, je nach Umständen noch etwas Schwefelsäure zusetzt und mehrere Stunden schwach erwärmt. Löst man in der verdünnten Auflösung des phenylschwefelsauren Ammoniak etwas schwefelsaures Kupferoxyd und erwärmt mit Zinkblech, oder erwärmt man die genannte Lösung mit Zinkblech im Kupfergefäss unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure und kocht dann die klare Lösung mit Salpetersäure, so erhält man hell rothbraune Farbstoffe, die in den gelben Farbstoff der Pikrinsäure übergehen, je mehr Salpetersäure zugesetzt war. Färbt man ungebeizte Wolle in dieser verdünnten Flüssigkeit, so wird sie hellrothbraun gefärbt, während die gelbe Pikrinsäure, von der sich immer etwas bildet, durch Wasser sich auswaschen lässt. Wahrscheinlich, sagt der Verf., lassen sich ausser den erwärmten noch viele andere Farbstoffe aus Carbolsäure darstellen, die aber wol alle zu den Modefarben gehören werden. Wenn übrigens auch die Farben aus Carbolsäure ungebeizte Wolle ebenso gut färben wie die Anilinfarben, so erhält man doch andere Nüancen, wenn man verschieden gebeizte Wolle in ein und demselben Färbebade färbt, namentlich geben die mit Weinstein und die mit Zinnchlorid gebeizten Wollen einen dunklern und feurigern Farbeton als ungebeizte; Alaun und freie Schwefelsäure verhalten sich indifferent; Zinkoxyd in ammoniakalischen Farbebädern gelöst giebt beim Kochen durch Ausscheidung des Zinkoxyd mit dem Farbstoffe auf der Wolle schönere Nüancen.

Das Pikringelb (oder Anilingelb), bestehend theils aus reiner Pikrinsalpetersäure, grösstentheils aber aus Präparaten, in denen letztere als wesentlicher Bestandtheil sich findet, ist nach den bisherigen Wahrnehmungen zu spontaner Entzündung und Detonation nicht geneigt. Dagegen macht das Preuss. Handelsministerium in öffentlicher Bekanntmachung [1]) darauf aufmerksam, dass unter den käuflichen als Pikrinsäure oder Anilingelb bezeichneten gelben Pigmenten Produkte vorkommen, welche leicht schon durch einen blossen Funken entzündlich sind, mit ungemeiner Heftigkeit detoniren und deshalb zu Unglücksfällen Veranlassung geben können. Die Versuche haben ergeben, dass die an sich ungefährliche Pikrinsäure die explosiven Eigenschaften erhält durch Vereinigung mit Alkalien (was schon lange bekannt ist) und dass das Präparat mit grosser Heftigkeit detonirt, wenn auch nur ein Theil der Pikrinsäure durch eine dieser Basen neutralisirt ist. Die Alkalien haltenden gelben Farbstoffe sind von der reinen Pikrinsäure dadurch zu unterscheiden, dass die letztere in der Regel aus kleinen ausgebildeten Krystallen von heller schwefelgelber Farbe besteht, während das gefährliche Pigment als feines Pulver von etwas dunklerer

1) Deutsche Industriezeitung 1865 p. 328.

gelber Farbe erscheint. (Die Versuche waren durch einen in Berlin vorgekommenen beklagenswerthen Unfall — in der Fabrik von Langerfeld & Fröhling? — veranlasst.)

Die Darstellung der Carbolsäure auf dem Wege der fractionirten Destillation kann nach Hugo Müller[1]) sehr wesentlich abgekürzt werden, indem man der Destillation eine fractionirte Fällung oder fractionirte Sättigung der rohen Carbolsäure vorausgehen lässt. Die durch Behandlung von Steinkohlentheer mit Aetz-Soda oder Kalkmilch oder einer Mischung beider erhaltene wässerige Lösung enthält neben Carbolsäure einige andere leicht oxydirbare und sich braun färbende Körper und ausserdem, besonders wenn die Lösung ziemlich concentrirt ist, eine nicht unbedeutende Menge Naphtalin, da eine concentrirte alkalische Lösung der Carbolsäure Naphtalin und andere ähnliche neutrale Substanzen löst, die für sich in Wasser unlöslich sind. Man verdünnt nun so lange mit Wasser, bis ein weiterer Zusatz keine Ausscheidung von Naphtalin mehr veranlasst, setzt die Flüssigkeit, welche sich bald dunkelbraun färbt, unter häufigem Umrühren in flachen Gefässen mehrere Tage der Luft aus, filtrirt darauf die braune Lösung, bestimmt in einer gegebenen Menge derselben den gelösten Phenylalkohol, Kresylalkohol etc. und ermittelt daraus die für ganze Menge zur Ausfällung nöthige Säure. Setzt man nun ca. $^1/_6$ bis $^1/_8$ der berechneten Säuremenge unter starkem Umrühren zu, so fällt zunächst die durch die Einwirkung der Luft veränderte harzige Substanz, gemengt mit mehr oder weniger Phenylalkohol, Kresylalkohol, Xylylalkohol etc. nieder. Ein zweiter Säurezusatz fällt hauptsächlich Kresylalkohol und nach einigen Versuchen gelingt es gewöhnlich, die Menge der Säure so zu treffen, dass durch die dritte und letzte Ausfällung fast reiner Phenylalkohol erhalten wird, der schon nach einmaligem Destilliren krystallisirt. Zur Entfernung des Wassers, von welchem schon eine geringe Menge die Krystallisation des Phenylalkohols verhindert, lässt man über den beinahe zum Sieden erhitzten Phenylalkohol einen Strom trockner Luft gehen. Rohen Phenylalkohol, der von den Theerraffinerien in den Handel gebracht wird, kann man durch mehrmalige Behandlung mit entsprechenden Mengen Aetz-Soda etc. rein darstellen; dem Ausfällen muss das Verdünnen mit Wasser und Aussetzen an die Luft vorhergehen. Auch für die Darstellung von Pikrinsäure ist es zweckmässig, einen ziemlich reinen Phenylalkohol zu verwenden, da die Verunreinigungen einen unnöthigen Verbrauch von Salpetersäure veranlassen. Der Phenylalkohol ist gewöhnlich von einer unangenehm

---

1) H. Müller, Zeitschrift für Chemie 1865 p. 270; Dingl. Journ. CLXXIX p. 461; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1082; Chem. Centralbl. 1866 p. 222.

riechenden, in ihren Eigenschaften ihm ähnlichen Substanz begleitet, die nach Müller's Untersuchungen eine Schwefelverbindung des Phenyl und Kresyl ist und durch einen geringen Zusatz von Bleioxyd zu dem zu destillirenden Phenylalkohol entfernt werden kann.

l) Untersuchungen zur Kenntniss der Theerfarben. A. W. Hofmann [1]) lieferte weitere Beiträge zur Kenntniss der Theerfarbstoffe [2]), worin er zu zeigen sucht, dass aus dem Toluidinblau Phenyltolylamin in analoger Weise erhalten werden kann, wie aus Anilinblau Diphenylamin. Erhitzt man ein Rosanilinsalz, z. B. das essigsaure, mit dem doppelten Gewichte Toluidin, so wiederholen sich sämmtliche Erscheinungen, wie bei dem entsprechenden Versuche mit Anilin. Unter starker und dauernder Ammoniakentwicklung durchläuft das Rosanilin nach und nach sämmtliche Nüancen von Violett, bis es endlich nach fünf bis sechs Stunden in eine braune metallglänzende Masse verwandelt ist, welche sich in Alkohol mit tiefindigoblauer Farbe auflöst. Diese Masse ist das essigsaure Tritolyl-Rosanilin. Durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak und Wasserzusatz erhält man die Base, aus der sich die verschiedenen Salze darstellen lassen. Der Verf. hat nur eins, das chlorwasserstoffsaure, analysirt. Mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, erhält man dasselbe in Gestalt kleiner blauer, in Wasser unlöslicher Krystalle, welche bei 100° getrocknet nach der Formel:

$$\text{Є}_{41}H_{38}N_4Cl = \text{Є}_{20}\begin{matrix}H_{16}\\(\text{Є}_7H_7)_3\end{matrix}N_3, HCl$$

zusammengesetzt sind. Die Bildung des Toluidin-Blaus ist mithin der des Anilin-Blaus vollkommen analog:

$$\text{Є}_{20}H_{19}N_3, \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + 3\left[\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N\right]$$
$$= 3\,H_3N + \text{Є}_{20}\begin{matrix}H_{16}\\(\text{Є}_7H_7)_3\end{matrix}N_3, \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Der Verf. hat die Eigenschaften dieser neuen Reihe von Farbstoffen nicht verfolgt. Sie sind im Allgemeinen löslicher, als die entsprechenden Phenylverbindungen und deshalb minder leicht im Zustande der Reinheit zu gewinnen. Unterwirft man eines dieser Salze, z. B. das Acetat, der trocknen Destillation, so entweicht zuerst Wasser und Essigsäure, alsdann erscheinen unter Ammoniakentwicklung ölige Pro-

---

1) A. W. Hofmann, Compt. rend. LIX p. 793; Bullet. de la société chim. (2) 1865 Janvier p. 72; Chemic. News X p. 266; Annal. der Chemie und Pharm. CXXXII p. 289; Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1864 p. 705; Journ. für prakt. Chemie XCIII p. 215; Chem. Centralbl. 1865 p. 65.
2) Jahresbericht 1863 p. 597; 1864 p. 549.

dukte, welche mehr und mehr dickflüssig werden und endlich krystallinisch erstarren. Das ölige Destillat enthält verschiedene Basen. Die von niedrigerem Siedepunkte sind fast ausschliesslich Anilin und Toluidin. Der Hauptantheil des bei hoher Temperatur siedenden Produkts ist eine schön krystallisirende Base, welche sich mit grosser Leichtigkeit reinigen lässt. Durch Aufgiessen von kaltem Spiritus auf die Masse verfilzter Krystalle entfernt man schnell eine braune Mutterlauge, welche noch andere Verbindungen enthält; man hat alsdann nur noch aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren, um die Base im Zustande vollkommenster Reinheit zu gewinnen. Der neue Körper, Phenyltolyamin $C_{13}H_{13}N$ zeigt in seinem Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Diphenylamin. Wie letzteres, vereinigt er sich mit den Säuren zu lose zusammengehaltenen Verbindungen, welche in Berührung mit Wasser, durch Erwärmen, ja schon im luftleeren Raume in ihre Bestandtheile zerfallen.

Nach der von H. Schiff[1]) aufgestellten Hypothese bildet sich das Anilinroth aus dem Anilin durch die Einwirkung des Zinnchlorids nach der Gleichung:

$$20 C_6H_7N + 10 SnCl_2 = 3(C_{20}H_{19}N_3, HCl) + 6(C_6H_7N, HCl) + H_4NCl + 10 SnCl + 4 C_6H_7N;$$

durch Quecksilbernitrat nach der Gleichung:

$$20 C_6H_7N + 10 HgN\Theta_3 = 3(C_{20}H_{19}N_3, HN\Theta_3) + 6(C_6H_7N, HN\Theta_3) + H_4N, N\Theta_3 + 10 Hg_2N\Theta_3 + 4 C_6H_7N.$$

Letztere Bildung mittelst des Nitrats vollendet sich bereits bei 80° und ist nach Schiff so elegant, dass es ihm möglich war, quantitative Untersuchungen anzustellen. „Bis auf einige Hundertel,“ sagt er, „haben wir die verlangten Mengen der gedachten Stoffe erhalten.“ Diese Gleichungen sind nach dem Verf. vollkommen unzulässig, insofern sie das eigentliche Wesen des Processes ganz und gar ignoriren. Hofmann hat bereits vor einiger Zeit nachgewiesen, dass die Rosanilinbildung an das gleichzeitige Vorhandensein des Anilins und des Toluidins geknüpft ist. Reines Anilin liefert kein Rosanilin, ebenso wenig reines Toluidin. Diese Thatsache ist seitdem durch vielfach wiederholte Versuche im Kleinen wie im Grossen über allen Zweifel festgestellt[2]).

1) Vergl. Th. Oppler, Theorie und Anwendung von Anilin, Berlin 1866 p. 137 und 145.

2) Die Rosanilinbildung wird auf diese Art ein Mittel zum sicheren Nachweise für die Gegenwart des Toluidins. Der Toluidingehalt des rohen Anilins kann unter eine gewisse Grenze sinken, so dass sich dasselbe weder durch Destillation, noch durch Umwandlung in oxalsaure Salze länger abscheiden lässt. Seine Gegenwart lässt sich aber alsdann immer noch mittelst Quecksilberchlorids oder Arsensäure, welche alsbald beim Erwärmen die

In den von Schiff aufgestellten Gleichungen figurirt ferner das Ammoniak als wesentliches Glied. Auf die Gegenwart von Ammoniaksalzen in der rohen Rosanilinschmelze ist bekanntlich von Bolley[1]) zuerst aufmerksam gemacht worden. Allein dieses Ammoniak, welches, wie der Verf. selber bestätigt, niemals fehlt, ist seiner Ansicht nach kein nothwendiger Begleiter des Anilinroths. Specielle Versuche haben gezeigt, dass sich bei geeigneter Behandlung und zwar bei niedrig gehaltener Temperatur durch die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf eine Mischung von Anilin und Toluidin sehr erhebliche Mengen von Rosanilin bilden können, ohne dass sich mehr als eine Spur von Ammoniak abscheidet. Das in der Regel auftretende Ammoniak gehört einer anderen Phase der Reaktion, zumal der stets gleichzeitig stattfindenden Blaubildung an.

Wollte man die Beziehung des Rosanilins zu den Körpern, aus denen es entsteht, in Formeln fassen, so würde man in der Gleichung $C_6H_7N + 2C_7H_9N = C_{20}H_{19}N_3 + 6H$ einen der Wahrheit nahekommenden Ausdruck haben. Der Wasserstoff würde als Wasser, als Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff etc. entfernt werden. Allein selbst diese Gleichung giebt über den Mechanismus dieses merkwürdigen Processes keinen Aufschluss und es darf die Lösung dieses chemischen Räthsels erst dann erwartet werden, wenn die Spaltung des Rosanilins in die es zusammensetzenden Atomgruppen gelungen sein wird. In dieser Richtung ist bis zum Augenblicke nur geringer Fortschritt gemacht worden. Gleichwol erhellt schon jetzt aus der Bildung des Anilin- und Toluidinblaus, sowie der durch Substitution von Alkoholradicalen entstehenden verschiedenen Violette, dass das Rosanilinmolekül noch 3 Atome typischen Wasserstoffs enthält und dass somit der Atomencomplex $C_{20}H_{16}$ mit dem Werthe von 6 Atomen Wasserstoff in dem Triamin fungirt. Hiermit ist aber auch die Summe der ermittelten Thatsachen abgeschlossen. Ueber die Art und Weise, wie die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome in dem Complexe $C_{20}H_{16}$ zu einfacheren Radicalen gruppirt sind, kann man nur Vermuthungen sich hingeben. Aus den Radicalen Phenyl C_6H_5 und Tolyl C_7H_7, unter dem Einflusse Wasserstoff entziehender Agentien entstanden, könnte dieser Atomencomplex die divalenten Radicale Phenylen C_6H_4 und Tolylen C_7H_6 enthalten,

---

carmoisinrothe Farbe hervorbringen, nachweisen. Aus gewissen Indigosorten durch Destillation mit Kalihydrat dargestelltes Anilin liefert bei der Behandlung mit Sublimat Spuren von Rosanilin. Verf. schliesst daraus, dass das so gewonnene Anilin Toluidin enthält. Die Entstehung des Toluidins aus dem Indigo liesse sich ohne Schwierigkeit erklären. Der Verf. erinnert an die Beobachtung von Cahours, nach welcher unter gewissen Umständen Salicylsäure aus dem Indigo entsteht. Das aus krystallisirtem Isatin dargestellte Anilin liefert keine Spur von Rosanilin.

1) Jahresbericht 1863 p. 600.

$$(C_{20}H_{16})'' = \begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ (C_7H_6)'' \\ (C_7H_6)''\end{matrix}$$

und man hätte alsdann

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ (C_7H_6)''_2 \\ H_3\end{matrix}\right\}N,H_2O \qquad \left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ (C_7H_6)''_2 \\ (C_6H_5)_3\end{matrix}\right\}N,H_2O \qquad \left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ (C_7H_6)''_2 \\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}N,H_2O.$$

Anilinroth. Anilinblau. Anilinviolet.

Auch G. Staedeler[1]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der Anilinfarbstoffe, welche aus Anilin oder Gemengen von Anilin und Toluidin durch Einwirkung solcher Stoffe entstehen, die diesen Körpern Wasserstoff zu entziehen vermögen, und es war deshalb nicht unwahrscheinlich, dass auch durch Einwirkung von Anilin oder Toluidin auf verwandte wasserstoffärmere Stoffe sich die Farbstoffe direct würden erzeugen lassen. Solche wasserstoffärmere Stoffe sind hauptsächlich das Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$, das Hydrazobenzol und Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2$, und ebenfalls könnte man das Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$ dahin zählen. Verf. hat diese Körper theils für sich, theils gemengt mit Anilin oder Toluidin und deren Salzen in Glasröhren eingeschlossen und dieselben bei allmälig steigender Hitze einer etwa zweistündigen Temperatur von 180—230° ausgesetzt. Das Resultat dieser Versuche hat obige Voraussetzung vollkommen bestätigt, und wenn die erhaltenen Farbstoffe auch nicht mit den bis jetzt bekannten identisch zu sein scheinen, so zeichnen sie sich doch durch ihre lebhaft violetten und blauen Farben aus und sie scheinen um so mehr Beachtung zu verdienen, da ihre Darstellung sehr einfach und das dazu erforderliche Material zum Theil billiger ist, zum Theil kaum höher zu stehen kommt, wie das Anilin selbst. Das zu den Versuchen dienende Anilin und Nitrobenzol wurden aus reiner Harnbenzoësäure dargestellt. Die käufliche Säure war frei von Hippursäure, sie war aber etwas gefärbt und hatte einen urinösen Geruch, der durch Behandlung mit Kohle nicht zu entfernen war. Um sie zu reinigen, wurde sie mit 2 Proc. Natron vermischt, in der fünffachen Menge heissen Wassers gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Die angeschossene Säure hatte nur noch einen schwachen Nebengeruch, den sie vollständig verlor, als sie einige Zeit einer Ozonatmosphäre ausgesetzt wurde. Das daraus dargestellte Benzol hatte einen Siedepunkt von 78° bei 728 Millim. Barometer-

---

1) G. Staedeler, Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1865 Juli (der Redaktion des Jahresberichtes vom Verf. mitgetheilt); Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 65; Dingl. Journ. CLXXVII p. 395; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1356; Chem. Centralbl. 1865 p. 673; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 373 und 395.

stand. Die fast vollständige Umwandlung in Nitrobenzol gelingt, wenn man unter mässiger Abkühlung gleiche Volume Benzol und Salpetersäurehydrat allmälig mengt und dann so lange schüttelt, als noch freiwillige Erwärmung stattfindet. Das zuerst mit Wasser, dann mit etwas kohlensaurem Natron gewaschene Produkt wurde über Chlorcalcium getrocknet und aus einem Kolben rectificirt, dessen Hals durch ein Destillationsrohr verlängert war, so dass die Thermometerskale ganz von Dampf umgeben war, während das Quecksilber 1 Centim. über der siedenden Flüssigkeit stand. Um Abkühlung zu vermeiden, wurde das Destillationsrohr mit Baumwolle umwickelt und nur der zur Beobachtung nöthige Raum freigelassen. Bei 730 Millim. Druck siedet unter diesen Umständen das reine Nitrobenzol bei 205^{0}, während man in verschiedenen Werken 213^{0} und auch 219—220^{0} als den Siedepunkt des Nitrobenzols angegeben findet. Um das Nitrobenzol in Anilin umzuwandeln, wurde 1 Th. desselben in $1^{1}/_{2}$ Th. Essigsäurehydrat gelöst, $1^{1}/_{2}$ Th. frisch bereitete Eisenfeile eingetragen und geschüttelt, während durch mässige Abkühlung zu starke Erhitzung vermieden wurde. Nachdem die Masse gelatinös geworden, wurde etwas Wasser zugesetzt und mit dem Schütteln fortgefahren, bis keine freiwillige Erwärmung mehr wahrzunehmen war. Darauf wurde mit viel Wasser verdünnt, mit Natron übersättigt und eine Destillation vorgenommen. Um das Anilin von unzersetztem Nitrobenzol, das übrigens nur spurweise vorhanden war, zu befreien, wurde das Destillat mit Schwefelsäure übersättigt, das Nitrobenzol abdestillirt und dann das Anilin mit Natron in Freiheit gesetzt und ebenfalls überdestillirt. Das so gewonnene Anilin löst sich bei 22^{0} C. in 31,15 Theilen Wasser und siedet in demselben Apparate, der beim Nitrobenzol angewandt wurde, unter 730 Millim. Druck bei 188^{0}. Es wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, wird es durch chromsaures Kali tief indigblau, beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid färbt es sich violett [1]), mit Zinnchlorid im zugeschmolzenen Glasrohr über 160^{0} braun. Beim Erhitzen mit 2 Aeq. Arsensäure wird es zwischen 150—160^{0} fast vollständig in Pigmente verwandelt.

Das zu den Versuchen dienende Toluidin war nach der früher

1) Erhitzt man eine dünnbreiförmige Mischung von Quecksilberchlorid und reinem Anilin, so wird sie zunächst gelb. Beim Schütteln zieht sich die geschmolzene Masse in die Höhe und bekleidet die Glaswand mit einer weissen Kruste. Erhitzt man diese wiederholt etwas über den Schmelzpunkt, so tritt, wahrscheinlich durch gleichzeitige Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, schön violette Färbung ein. — Diese Farbe kann nicht verwechselt werden mit der, welche toluidinhaltiges Anilin hervorbringt. Setzt man zu der breiförmigen Mischung von reinem Anilin und Quecksilberchlorid eine äusserst geringe Menge Toluidin, so erhält man beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sogleich ein prachtvolles Roth.

von Arndt und dem Verf.[1]) angegebenen Methode aus Acettoluidin dargestellt worden. Es war rein weiss, färbte sich nicht an der Luft, schmolz bei 45° und siedete bei 730 Millim. Barometerstand zwischen 205 und 206° ohne Zersetzung. Das überdestillirte Toluidin hatte denselben Schmelzpunkt wie vor der Destillation. Die Siedepunktsdifferenz zwischen Anilin und Toluidin beträgt also genau 18°. — Bekanntlich nahm man bisher für das Toluidin den Schmelzpunkt 40° und den Siedepunkt 198° an. Was das Azobenzol anbetrifft, so wurde dasselbe aus dem Antheile des käuflichen Nitrobenzols dargestellt, welcher bei 105° siedet. Eine Mischung von 1 Th. Nitrobenzol, 1 Th. Kalihydrat und 8 Vol. Weingeist wurde etwa eine Stunde lang in der Weise gekocht, dass der verdampfende Weingeist zurückfloss, (wobei sich auch dann huminartige Stoffe bilden, wenn man reines, aus Benzoesäure dargestelltes Nitrobenzol anwendet), darauf wurde der Weingeist abdestillirt und bei gewechselter Vorlage die Hitze so lange verstärkt, als noch Anilin und Azobenzol überdestillirten. Im Rückstande findet sich viel oxalsaures Kali. Das Destillat wurde durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure von Anilin befreit, und der Rückstand aus einer Mischung von Weingeist und Aether umkrystallisirt. Das Azobenzol schoss in grossen sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen an, die die Farbe des frisch krystallisirten zweifach chromsauren Kalis besassen und etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Nitrobenzols betrugen.

Nachdem nun der Verf. die Darstellung und Eigenschaften der genannten Körper hinreichend genau mitgetheilt hat, um daraus einen Schluss auf die Reinheit derselben ziehen zu lassen, beschreibt er das Verhalten dieser Körper beim Erhitzen.

1) *Azobenzol und Anilin.* Azobenzol verändert sich nicht, wenn es im zugeschmolzenen Glasrohr auf 230° erhitzt wird, ebensowenig eine Mischung von Azobenzol und reinem Anilin. Auch salzsaures Anilin für sich oder mit der äquivalenten Menge Anilin gemengt, erleidet beim Erhitzen keine wesentliche Zersetzung. Im letzten Falle bildet sich zwischen 150—160° eine violette, bei 200—230° eine blaue harzähnliche Substanz, aber nur in sehr geringer Menge, deren Entstehung ohne Zweifel der oxydirenden Einwirkung der im Glasrohr eingeschlossenen Luft zugeschrieben werden muss. Erhitzt man salzsaures Anilin und Azobenzol in dem Aequivalentverhältniss 2 : 1, im zugeschmolzenen Rohr, so wird die Mischung bei etwa 170° violett und bei weiterem langsamen Erhitzen auf 230° dunkelblau. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser ging ein an Salzsäure gebundener violetter Körper in Lösung. Die Hauptmenge blieb unangegriffen,

1) Jahresbericht 1864 p. 543.

löste sich aber mit Hinterlassung von etwas huminartiger Substanz in Weingeist mit rein blauer Farbe und lieferte beim Verdunsten eine glänzend kupferrothe Masse, ganz ähnlich dem im Handel vorkommenden Anilinblau. Um das Violett zu reinigen, wurde die wässrige Lösung durch Abdampfen mässig concentrirt, darauf kalt mit Natron gefällt, der bräunlich violette Niederschlag vollständig ausgewaschen und mit Weingeist übergossen, worin es sich bis auf einen kleinen dunkeln Rückstand löste. Die violette Lösung wurde mit Salzsäure vermischt, wodurch sie einen mehr bläulich violetten Ton annahm, der bei grösserer Concentration während des Abdampfens in ein reines Blau überging. Nach Austreibung der freien Salzsäure war der trockne Rückstand glänzend kupferroth und bei Behandlung mit wenig kaltem Wasser ging ein prachtvolles Violett in Lösung, während etwas Blau zurückblieb. Erhitzt man eine Mischung von gleichen Aequivalenten Azobenzol und salzsaurem Anilin auf die angegebene Temperatur, so erhält man dieselben Farbstoffe, daneben aber unzersetztes Azobenzol, das man der erkalteten Masse neben einer braunen Materie mit etwas verdünntem kalten Weingeist entziehen kann.

2) *Azobenzol und Toluidin.* Das Toluidin wurde als salzsaures Salz angewandt und 2 Aeq. dieses Salzes mit 1 Aeq. Azobenzol allmälig auf 230^0 erhitzt. Die nur in sehr dünner Schicht dunkelblau, sonst schwarz erscheinende Masse wurde anhaltend mit Wasser gekocht, wobei unzersetztes Toluidin neben einem schön rubinrothen Farbstoff ausgezogen wurde, dessen Farbe auf Zusatz von etwas Salzsäure noch lebhafter wurde. Dieser Farbstoff ist in Wasser leichter löslich wie das salzsaure Toluidin; er wird durch Natron aus seiner Lösung gefällt und durch salzsäurehaltiges Wasser mit rubinrother Farbe wieder gelöst. Kocht man die Masse wiederholt mit Wasser aus, so geht bei den spätern Kochungen eine kleine Menge eines violetten Farbstoffs in Lösung, der grosse Aehnlichkeit mit dem aus Anilin und Azobenzol erhaltenen hat. Lässt man aber die Lösung offen an der Luft stehen, so scheidet sich allmälig ein bläulich violetter Körper ab und die davon abfiltrirte Flüssigkeit erscheint dann rein fuchsinroth, enthält aber nur äusserst wenig Farbstoff. — Die abgeschiedene Substanz löst sich mit Zurücklassung einiger blauer Flocken mit violetter Farbe in salzsäurehaltigem Wasser. Der durch Auskochen mit Wasser nicht gelöste Rückstand wird von Weingeist mit blauer Farbe gelöst, wobei übrigens ziemlich viel Huminsubstanz zurückbleibt. Die blaue Farbe der Lösung ist nicht sehr rein und bekommt auf Zusatz einer gewissen Menge Wasser einen Stich in's Violette, der durch Salzsäure wieder verschwindet. Durch Verdunsten der weingeistigen Lösung erhält man einen dunkelbronzefarbenen Rückstand, der nicht den Kupferglanz hat, wie der aus Anilin und Azobenzol dargestellte blaue Farbstoff.

3) *Anilin und Nitrobenzol.* Man kann diese Körper über 200° im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzen, ohne dass man eine Einwirkung wahrnimmt, während salzsaures Anilin sehr energisch auf das Nitrobenzol einwirkt. Erhitzt man eine Mischung von 2 Aeq. salzsaurem Anilin und 1 Aeq. Nitrobenzol, so tritt schon bei 150° violette Färbung ein und bei zunehmender Temperatur wird die Farbe immer tiefer, zuletzt blau. Hat man nur auf 180° wenn auch mehrere Stunden erhitzt, so enthält die blaue Masse noch viel unzerzetztes Nitrobenzol, während, wenn die Mischung einige Stunden auf 230° erhitzt wurde, die fast schwarze zusammenhängende Masse kein Nitrobenzol, dagegen freies Anilin enthält. Kocht man mit Wasser, so erhält man eine tief blaue Lösung mit einer geringen Beimengung von Violett, die durch Alkalien fast rosenroth wird. Trotz der Intensität der blauen Farbe enthält diese Lösung doch nur äusserst geringe Menge von Farbstoff. Bei wiederholtem Auskochen mit Wasser wurden die Lösungen reiner blau, enthielten aber noch weniger Farbstoff als vorher, wurden ebenfalls durch Alkalien geröthet und durch Salzsäure wieder blau. Um diesen Farbstoff vollständig auszuziehen, wurde eine Kochung mit mässig verdünnter Salzsäure vorgenommen, und so ein Filtrat erhalten, das bei durchfallendem Licht rein blau, bei auffallendem aber undurchsichtig und fast blutroth erschien. Auch diese Lösung enthielt nur wenig Farbstoff, der sich beim Uebersättigen mit Natron in violetten Flocken absetzte. Die Flocken lösten sich bis auf einen geringen Rückstand, der von verdünnter Salzsäure mit der blauen Farbe der ursprünglichen Lösung aufgenommen wurde, in Weingeist. Die weingeistige Lösung war, wenn sie nur eine geringe Spur des Farbstoffs enthielt, rosenroth bis schwach violett und bei auffallendem Lichte undurchsichtig und rein roth wie Quecksilberjodid. Enthält sie mehr als eine Spur des Farbstoffs, so erscheint sie bei durchfallendem Licht blau und bei auffallendem bläulichroth. Auf Zusatz von Salzsäure werden diese Lösungen rein und intensiv blau ohne Dichroismus. Die grösste Menge des gebildeten Farbstoffs war bei der Kochung mit Salzsäure zurückgeblieben und stellte eine dunkle pulverförmige Masse dar, die sich zum grössten Theil in Weingeist löste, während etwas Humin zurückblieb. Die weingeistige Lösung war rein blau, wurde durch Alkalien nicht geröthet und hinterliess beim Verdampfen eine kupferglänzende Masse, die mit dem aus Anilin und Azabenzol erzeugten Blau identisch zu sein schien.

Die Bildung der Farbstoffe hängt wesentlich ab von dem Verhältniss, in welchem man das salzsaure Anilin mit Nitrobenzol vor der Erhitzung mischt. Werden diese Körper zu gleichen Aequivalenten angewandt, so ist die Einwirkung bei 150° noch sehr unvollständig, man erkennt dann eine schwere violettblaue und darüber eine bräun-

lichrothe Schicht, die sich nicht mischen. Bei 180° werden die Flüssigkeiten dunkler und erhitzt man einige Stunden auf 230°, so erhält man eine theerähnliche, fast schwarze Masse, die nur in sehr dünner Schicht blau erscheint. Bei der Destillation dieser theerähnlichen Masse mit Wasser geht viel unzersetztes Nitrobenzol über und man erhält eine violette Lösung, während ein verhältnissmässig geringer Rückstand bleibt, der sich in Weingeist mit Zurücklassung einiger schwarzer Flocken mit schön blauer Farbe löst und beim Verdunsten einen bronzefarbenen Rückstand hinterlässt. Die grösste Menge des Farbstoffs findet sich in der wässrigen Lösung und wird durch Natron in Form eines braunen Niederschlags gefällt, während die Flüssigkeit rosenroth bleibt. Der Niederschlag löst sich mit dunkel kirschrother Farbe in Weingeist und hinterlässt beim Verdunsten einen grünlich bronzefarbenen Rückstand, der in Weingeist mit der früheren Farbe löslich ist und auf Zusatz von Salzsäure einen Stich in's Bläuliche bekommt. Wird diese prachtvoll violette Lösung verdampft und alle freie Salzsäure ausgetrieben, so bleibt eine violett bronzefarbene Masse zurück, die sich in Wasser vollständig mit violetter Farbe auflöst und durch einige Tropfen Salzsäure bedeutend an Schönheit zunimmt. Setzt man der Mischung von salzsaurem Anilin und Nitrobenzol so viel Weingeist zu, dass Lösung erfolgt, so findet gegen 200° noch keine Einwirkung statt.

4) *Toluidin und Nitrobenzol.* Erhitzt man salzsaures Toluidin und Nitrobenzol in dem Aequivalentverhältniss 2 : 1, so entsteht bei 180° eine halb geschmolzene bräunliche Masse, die bei 230° schmutzig grünlichbraun und theerähnlich wird. Bei der Destillation mit Wasser geht eine nicht ganz unbedeutende Menge von Anilin über, das aus dem Nitrobenzol entstanden sein muss. Die wässerige Lösung hat eine hell grünlichbraune Farbe, der bedeutende unlösliche Rückstand ist schwarz, harzähnlich und brüchig, und giebt mit Weingeist eine braune Lösung, wobei ein dunkler huminähnlicher Körper zurückbleibt. — Farbstoffe werden bei dieser Einwirkung nicht gebildet.

5) *Hydrazobenzol und Benzidin.* Zur Darstellung des Hydrazobenzols wurde trocknes Ammoniak so lange in Weingeist geleitet, bis es sich mässig erhitzt hatte, und dann so viel Azobenzol eingetragen, als sich bei dieser Temperatur lösen konnte. Darauf wurde ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch die Lösung erst dunkler, dann tief braun wurde, und von da ab wurde die Farbe wieder heller und zuletzt bräunlichgelb, während sich die grösste Menge des Hydrazobenzols in farblosen Krystallen abschied. Dieses wurde gesammelt, mit verdünntem Weingeist gewaschen und aus den weingeistigen Flüssigkeiten der geringe Rest von Hydrazobenzol mit Wasser gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist wurde es gereinigt.

Erhitzt man das Hydrazobenzol auf 180° im zugeschmolzenen Glasrohr, so verwandelt es sich in eine rothe ölförmige Flüssigkeit, die bei 230° schmutzig olivenfarben wird und nach dem Erkalten nicht erstarrt. Bei der Behandlung mit Salzsäure geht viel Anilin in Lösung und es scheidet sich Azobenzol ab, das durch eine fremde Substanz dunkel gefärbt ist. Das Hydrazobenzol verhält sich also beim Erhitzen im Glasrohr ebenso, wie bei der trocknen Destillation, es zerfällt in Azobenzol und Anilin, und wie die rothe Färbung bei 180° andeutet, findet diese Spaltung, wenigstens partiell, schon bei nicht sehr hoher Temperatur statt. Uebergiesst man Hydrazobenzol, um es in das isomere Benzidin zu verwandeln, mit wenig concentrirter Salzsäure, so findet unter heftigem Zischen und Erhitzung fast vollständige Zersetzung statt, und man erhält eine grünliche und violette Masse, die sich in kochendem Wasser theilweise mit violetter Farbe löst. Wie es scheint, entsteht bei dieser Zersetzung Azobenzol und salzsaures Anilin, die bei der erhöhten Temperatur weiter auf einander einwirken und etwas Anilinviolett bilden. Zur Darstellung des Benzidins wurde nun das Hydrazobenzol mit verdünnter Salzsäure übergossen, im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand aus siedendem Wasser krystallisirt. Neben dem schwerlöslichen salzsauren Benzidin war auch ein leichtlösliches salzsaures Salz in geringerer Menge gebildet worden, das nicht näher untersucht wurde. Erhitzt man salzsaures Benzidin im zugeschmolzenen Glasrohr, so färbt es sich allmälig dunkel ohne zu schmelzen, und bildet bei 230° eine etwas zusammengesinterte missfarbige Masse, die sich grösstentheils in siedendem Wasser löst. Beim Erkalten setzt sich unverändertes salzsaures Benzidin in farblosen Krystallen ab. Eine Mischung von salzsaurem Benzidin und Azobenzol zu gleichen Aequivalenten, giebt beim Erhitzen eben so wenig zum Entstehen von Farbstoffen Veranlassung. Werden gleiche Aequivalente Anilin und salzsaures Benzidin auf 230° erhitzt, so wird das Benzidin kaum angegriffen. Man findet die Krystalle von Anilin durchtränkt, das mit einer geringen Menge einer harzähnlichen Substanz gemengt ist, die sich in Weingeist mit blauer Farbe löst.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass sich aus dem Anilin ohne Mitwirkung von Toluidin prachtvolle violette und blaue Farbstoffe darstellen lassen, und wie es scheint liefern Azobenzol und Nitrobenzol, wenn sie sich mit 2 Aeq. Anilinsalz zersetzten, als Hauptprodukt denselben blauen Farbstoff. Käufliches Anilin liefert mit käuflichem Nitrobenzol und mit Azobenzol ebenfalls die Farbstoffe, sie sind aber, wenn das Anilin viel Toluidin enthält, weniger schön, und da der Process nicht so einfach verläuft, so sind sie schwieriger rein darzustellen, obwol sie in der Technik immerhin Anwendung finden können.

Eine andere Untersuchungsreihe hat der Verf. in Verbindung mit Merz vorgenommen, die zum Theil eine vergleichende Untersuchung der Anilin- und Toluidinsalze, hauptsächlich aber das Studium der aus Anilin *durch Einwirkung von Arsensäure* entstehenden Pigmente zum Zweck hat. Das zu den Versuchen verwendete Anilin war theils aus Harnbenzoesäure, theils aus Acetanilin dargestellt worden Auch das letztere siedete in dem früher beschriebenen Apparate bei 730 Millim. Druck gegen 188⁰ und wurde beim Erhitzen mit Sublimat nur mässig geröthet. — Die angewandte Arsenlösung wurde durch Behandeln von arseniger Säure mit Salpetersäure, schwaches Erhitzen des Rückstandes und Auflösen dieser Masse in dem gleichen Gewicht Wasser dargestellt. Sie enthielt 43,5 Proc. wasserfreie Arsensäure. Erhitzt man 1 Th. Anilin aus Benzoesäure und 3 Th. Arsenlösung (nahezu gleiche Aequivalente) bei allmälig steigernder Hitze auf 160⁰, so geht schon zu Anfang mit den Wasserdämpfen viel Anilin über und man erhält eine fast schwarze Masse, aus der siedendes Wasser um so mehr aufnimmt, je weniger andauernd die hohe Temperatur war. Die wässerige Lösung ist röthlich violett, und um so schöner, je weniger hoch die Masse erhitzt wurde; die Farbe ist aber durchaus verschieden von dem lebhaften Fuchsinroth, das man durch Erhitzen von käuflichem Anilin mit Arsenlösung erhält. — Der in Wasser unlösliche Theil der Masse löst sich mit rein violetter Farbe in Weingeist, wobei eine huminartige Substanz zurückbleibt, die sich zum Theil in Salzsäure mit violetter Farbe auflöst. Ein blauer Farbstoff wurde bei diesen Versuchen nicht gebildet. Erhitzt man 1 Th. Anilin aus Benzoesäure mit 6 Th. Arsenlösung (also nahezu das Aequivalentverhältniss 1 : 2), so destillirt kein Anilin über, erst gegen Ende der Operation, wenn sich bei 160⁰ die Masse stark aufbläht, erscheinen einige Tropfen, die aber nur zum Theil aus Anilin bestehen. Das erhaltene Produkt verhielt sich gegen Wasser und Weingeist zwar ähnlich wie bei den früheren Versuchen, nur war die entstandene Huminmenge bedeutend grösser. Anilin aus Acetanilin verhält sich beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Arsensäure ähnlich wie Anilin aus Benzoesäure. Es geht viel unzersetztes Anilin über und man erhält eine dunkle Masse, die sich zum Theil in Wasser, zum Theil in Weingeist mit Hinterlassung von Humin auflöst. Die weingeistige Lösung war rein violett, die wässerige Lösung violettroth und sehr lebhaft, wie ein Gemenge von Fuchsin und Anilinviolett.

Um zu entscheiden ob dieser Farbstoff seine Bildung einer besonderen Modifikation des Anilins oder einer Beimengung von Toluidin zu verdanken habe, wurden weitere Versuche mit Anilin aus Benzoesäure, dem man 0,5 bis 1,0 Proc. Toluidin zusetzte, angestellt, und es ergab sich, dass diese geringe Beimengung genügt, um dem wässerigen

Auszuge dieselbe Farbe zu ertheilen, die bei dem vorhergehenden Versuche beschrieben wurde. Auch beim Erhitzen dieses verunreinigten Anilins mit der äquivalenten Menge Arsensäure ging viel unzersetztes Anilin in die Vorlage über.

Als die Verf. dagegen eine Mischung von 2 Aeq. Toluidin und 1 Aeq. Anilin mit dem dreifachen Gewicht unserer Arsenlösung (nahezu 1 Aeq. Base auf 1 Aeq. Arsensäure) erhitzten, destillirte weder Anilin noch Toluidin über, das übergegangene Wasser war vollkommen klar, und nur dann, wenn die Temperatur sehr anhaltend auf 160° gehalten wird, zeigt sich zuletzt im Retortenhalse ein Anflug, der von frei werdenden Basen herzurühren scheint. Unterbricht man die Erhitzung, sobald dieser Punkt eingetreten ist, so löst sich die Masse bis auf einen geringen Rückstand im Wasser und man erhält eine reichliche Menge Fuchsin von ausgezeichneter Schönheit. Da die Verff. ausserdem bei diesem und auch bei den vorhergehenden Versuchen die Arsensäure zum grössten Theil zu arseniger Säure reducirt fanden, so dürften der Verff. Beobachtungen als weiterer Beweis für die Richtigkeit der von Hofmann[1]) für das Rosanilin aufgestellten Formel anzusehen sein:

$$2\,\underbrace{\text{Ɛ}_7H_9N}_{\text{Toluidin}} + \underbrace{\text{Ɛ}_6H_7N}_{\text{Anilin}} + 3\,\Theta = 3\,H_2\Theta + \underbrace{\text{Ɛ}_{20}H_{19}N_3}_{\text{Rosanilin}}$$

Es hat sich somit durch die vorliegenden Untersuchungen herausgestellt, dass die Ansicht, das Anilin allein liefere keine Farbstoffe, nicht richtig ist, die davon abstammenden Körper zeichnen sich durch prachtvoll blaue und violette Farben aus; lebhaft rothe Pigmente werden aber nur dann aus dem Anilin oder dem nahe stehenden Azobenzol erhalten, wenn diese Körper mit Toluidin gemengt sind.

H. Vohl[2]) studirte die Verbindungen des Chlorzinkes mit dem Anilin, die sich zur Herstellung von Anilinfarben eignen. Wird eine concentrirte neutrale Chlorzinklösung mit Anilin versetzt, so geht die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei über, der von der Mutterlauge durch Pressen befreit, sich leicht in siedendem Alkohol löst und aus dieser Lösung beim Erkalten in schönen, glänzenden, weissen Nadeln anschiesst. Das Salz ist wasserfrei und wird von kaltem, leichter von siedendem Wasser unter Angabe von Anilin zerlegt. Wird das Salz mit Wasser in einer Retorte gekocht, so erhält man den grössten Theil des Anilin als Destillat und eine sehr schwer lösliche Zinkverbindung bleibt als weisses Pulver

1) Jahresbericht 1864 p. 543.

2) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXV p. 211; Polyt. Centralbl. 1865 p. 546; Chem. Centralbl. 1865 p. 292; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 95.

zurück; gleichzeitig geht Chlorzink in Lösung. Schwach erhitzt zerknistert das Salz, schmilzt dann und zersetzt sich zuletzt, indem Anilin entweicht und fast reines Chlorzink zurückbleibt. In verdünnter Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich und giebt, bei 100° C. abgedampft, ein unreines Salz, das salzsaure Chlorzinkanilin. Aetzende wie kohlensaure Alkalien zersetzen das Chlorzinkanilin unter Abscheidung von Anilin. Die Analyse des Chlorzinkanilins[1]) ergab die Formel ZnCl, $C_{12}H_7N$. Die Verbindung mit Salzsäure wird in grossen farblosen Säulen und Tafeln, die sich an der Luft bald verändern, indem sie violettblau anlaufen, erhalten, indem man Chlorzinkanilin in verdünnter Salzsäure löst, im Wasserbade zur Trockne eindampft, den Rückstand in Wasser aufnimmt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das Salz ist in Weingeist und Wasser leicht löslich, wird durch starke Salzsäure aus der wässerigen Lösung gefällt, enthält Krystallwasser (4,201 — 4,334 Proc. gefunden), welches beim Erhitzen bis 105° C. vollständig entweicht, schmilzt stärker erhitzt und entwickelt Dämpfe von salzsaurem Anilin, während Chlorzink zurückbleibt, welches eine prächtig blauviolette Farbe annimmt. Das wasserfreie Salz hat die Formel $(ZnCl,C_{12}H_7N)\,ClH$, das wasserhaltige die Formel $(ZnCl,C_{12}H_7N)ClH + HO$. Direct aus Nitrobenzol lässt sich das Chlorzinkanilin erhalten, indem 12,3 Th. Nitrobenzol, 20 Th. granulirtes Zinn und 75 Th. Salzsäure von 1,17 spec. Gew. mit so viel 90procentigen Weingeist, als zur Lösung des Nitrobenzol nöthig ist, in einem Kolben oder in einer Retorte zusammengebracht werden; das Gemisch erwärmt sich unter Wasserstoffentwickelung. Die Dämpfe leitet man in einen Kühlapparat, so dass die condensirten Dämpfe in das Gefäss zurückfliessen. Hat die Einwirkung nachgelassen, so erwärmt man im Wasserbade so lange auf 100° C., bis alles Zink gelöst ist und die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat, setzt vorsichtig 14,5 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron zu, erhitzt, nachdem man noch 4 Th. 90procentigen Weingeist hinzugegeben hat, zum Sieden und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt Chlorzinkanilin heraus, welches man abfiltrirt und presst. Zur vollständigen Reinigung löst man nochmals in 90procentigen Weingeist und lässt krystallisiren. 12,3 Th. Anilin sollen 16 Th. Chlorzinkanilin geben, der Verf. erhielt 15,2 Th. Die directe Darstellung von salzsaurem Chlorzinkanilin aus Nitrobenzol weicht von der obigen nur darin ab, dass nach Beendigung der Reaktion ein Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt, der Alkohol abdestillirt und nun die Auflösung im Wasserbade zur Trockne abgedampft wird; der Zusatz von kohlensaurem Natron bleibt natürlich weg. Zur Darstel-

---

1) Von H. Schiff früher schon erhalten; vergl. Oppler, Theorie und Anwendung von Anilin, Berlin 1866 p. 71.

lung von Farben kann die trockene Salzmasse verwendet werden; man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Wasser. Die Mutterlaugen von der Chlorzinkanilinbereitung können auch zur Darstellung dieses Salzes verwendet werden. (Die Darstellung von Fuchsin und Anilinblau aus Chlorzinkanilin ist unter den Farbstoffen des Anilins p. 601 und 606 beschrieben.)

H. Schiff[1]) studirte die Einwirkung der Aldehyde auf Rosanilin. Uebergiesst man krystallisirtes essigsaures Rosanilin mit Oenanthol [Aldehyd der Oenanthylsäure [2])], so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Verbindung ein. Man giesst so lange Oenanthol hinzu, als noch Absorption stattfindet, und rührt das Gemenge in einer Schale durch einander. Die Masse löst sich in Alkohol mit prächtig blauer Farbe, die Lösung besitzt alle Eigenschaften eines Farbstoffes. Kali fällt daraus krystallinische rothe Flocken der sechssäurigen Base Triönanthyliden-Dirosanilin $C_{61}H_{74}N_6$, gebildet nach der Gleichung:

$$2N_3\left\{\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\H_3\end{matrix}\right. + 3C_7H_{14}O = N_6\left\{\begin{matrix}2(C_{20}H_{16})\\3(C_7H_{14})\end{matrix}\right. + 3H_2O.$$

Die Base bildet mit Säuren krystallinische, in Wasser unlösliche Salze von Kupferfarbe. Sie bildet einige Platindoppelsalze und verbindet sich selbst mit Kohlensäure. Die Base und ihre Salze zersetzen sich sehr leicht schon unter 100°, namentlich bei Gegenwart eines kleinen Ueberschusses an Oenanthol. Man erhält eine gelbe, harzige Masse, neben freier Säure. Ist die vorhandene Säure nicht sehr flüchtig, so geht die Umwandlung ohne den geringsten Gewichtsverlust vor sich. Das entstandene Produkt nähert sich in seinen Eigenschaften den Verbindungen, welche der Verf. früher bei der Einwirkung der Aldehyde auf Toluidin u. s. w. erhalten hatte. Die Hauptmasse besteht nämlich im obigen Falle aus dem harzigen Oenanthyliden-Ditoluen-Diamin $C_{21}H_{26}N_2$. Dieser Körper besitzt kaum noch basische Eigenschaften, er bildet aber ein gelbes Platindoppelsalz $C_{21}H_{26}N_2,HPtCl_3$. Seine Entstehung erklärt sich vielleicht durch die Gleichung:

$$2N_3\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\2(C_7H_6)\\H_3\end{matrix}\right. + 3C_7H_{14}O = N_2\left\{\begin{matrix}2(C_6H_4)\\C_7H_{14}\end{matrix}\right. + 2N_2\left\{\begin{matrix}2(C_7H_6)\\C_7H_{14}\end{matrix}\right. + 3H_2O.$$

Danach müsste gleichzeitig das entsprechende Oenanthyliden-Diphenylen-Diamin entstehen. Der Verf. hat diese Base einstweilen nicht abscheiden können, doch sprechen die mikroskopische Unter-

---

1) H. Schiff, Compt. rend. LXI p. 45; Polyt. Centralblatt 1865 p. 1453; Chem. Centralbl. 1865 p. 817.

2) Vergl. Tilley's Untersuchungen über das Oenanthol, Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 566.

suchung und eine Reihe von Analysen der Platindoppelsalze dafür, dass bei der Zersetzung des Triönanthyliden-Dirosanilin mindestens zwei Basen auftreten, von denen die eine ein niederes Molekulargewicht besitzt, als die oben angeführte. Bittermandelöl wirkt bei 90 bis 100° nur langsam auf Rosanilin ein und liefert zuerst eine violette Masse, welche nach den Analysen des Platindoppelsalzes das intermediäre Toluiden-Rosanilin $2N_3 \left\{ \begin{array}{l} C_{20}H_{16} \\ C_7H_6 \\ H \end{array} \right. = C_{27}H_{23}N_3$ zu enthalten scheint. Bei 120° geht die Substitution nur schwierig zu Ende und liefert dann ein krystallinisches, kupferfarbenes Produkt, das in seinen Eigenschaften der Oenantholverbindung entspricht. Die Zersetzung des Rosanilins geht selbst bei überschüssigem Bittermandelöl und Erwärmen auf 150 bis 160° nur sehr langsam vor sich. Man erhält zuletzt ein schweres gelbes Oel. Wird diesem durch Alkohol das Bittermandelöl entzogen, so hinterbleibt ein sandiges Pulver, das in Alkohol und Aether wenig löslich ist. Es verhält sich indifferent gegen Säuren und Alkalien und liefert ein Platindoppelsalz mit 11 bis 11,5 Proc. Bei der Einwirkung von Essigsäure-Aldehyd auf essigsaures Rosanilin entsteht zuletzt eine analoge Substanz. Diese Körper zeigen weder die Eigenschaften der Toluen-Diamine, noch die der Leukanilinderivate. Die Einwirkung der Aldehyde auf Rosanilin dient somit zur Bestätigung der Ansicht, welche A. W. Hofmann[1]) über die Beziehungen des Rosanilins zum Anilinblau ausgesprochen hat.

m) Prüfung und Anwendung der Theerfarben. Gaultier de Claubry[2]) beschreibt ein Verfahren, die Theerfarbstoffe zu lösen (ohne Anwendung von Alkohol oder Holzgeist). Mit Ausnahme des Fuchsins, des Perkins'schen Violetts und gewisser Modificationen von Anilinblau sind alle Anilinfarbstoffe in Wasser unlöslich und können nur in Alkohol gelöst zum Färben benutzt werden. Es wurden viele erfolglos gebliebene Versuche gemacht, den Alkohol zu diesem Zweck durch Lösungsmittel von niedrigerem Preise zu ersetzen. Der Verf. stellte sich die Aufgabe, Substanzen zu ermitteln, welche jene Anilinfarbstoffe in Wasser löslich machen, ohne deren Eigenschaften zu verändern, wobei das Färben und Drucken mit denselben in der gebräuchlichen Weise ausgeführt werden kann, aber ganz gleichförmige Farben und auch alle Töne erzielbar sind; über-

1) Jahresbericht 1863 p. 597.

2) Gaultier de Claubry, Compt. rend. LX p. 625; Monit. scientif. 1865 p. 313, 362; Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 314, 506; Dingl. Journ. CLXXVI p. 231; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 145, 205; Polyt. Centralbl. 1865 p. 751; Chem. Centralbl. 1865 p. 879; Polyt. Notizblatt 1865 p. 188.

dies sollten diese Lösungsmittel auf die Gesundheit der Arbeiter keinen nachtheiligen Einfluss haben und durch dieselben die Gestehungskosten des Färbens und Druckens der Gespinnste und Gewebe beträchtlich vermindert werden. Diese Bedingungen zu erfüllen ist gelungen und des Verf. Verfahren wird bereits im Grossen angewendet. Da das Anilinviolett aus rothen und blauen Pigmenten zusammengesetzt ist, von denen erstere in den verschiedenen Flüssigkeiten löslicher sind als letztere, so liefert die alkoholische Auflösung desselben, in geeignetem Verhältniss mit Wasser gemischt, ein Bad, welches sich selbst überlassen, einen sehr grossen Theil der Farbe fallen lässt und nur das Roth zurückhält; beim schwachen Sieden dieses Bades, wie es zum Färben nothwendig ist, entweicht der Alkohol leicht, daher die Fällung zunimmt und eine ungleiche Ablagerung der Farbe auf den Gespinnsten oder Geweben veranlasst; diess erklärt die Schwierigkeit mit dem Anilinviolett gleichförmige Farben zu erzielen, sowie den Umstand, dass dieselben in der Regel beim Reiben (auf Weisszeug) mehr oder weniger abfärben. Mittelst der Lösungen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden, erhält man hingegen beim Färben leicht ganz gleichförmige Töne.

Eine grosse Anzahl von Substanzen ertheilt dem Wasser die Eigenschaft die Farbstoffe aufzulösen, welche bisher nur in Alkohol aufgelöst werden konnten; solche Substanzen sind die Gummiarten und Pflanzenschleime, die Seife, und besonders die Mandelölseife, der Trauben- und Stärkezucker, das Dextrin, der aus Kartoffeln, Flechten und Moosen, insbesondere von *Fucus crispus* erhaltene Kleister, das Glycerin, der thierische Leim; die vortheilhaftesten Resultate liefert aber ein Absud der sogenannten Panama-Rinde (von *Quillata saponaria*) und der ägytischen Seifenkrautwurzel (*Gypsophila struthium*). Die Wurzel der *Saponaria officinalis* (des gemeinen Seifenkrautes) kann ebenfalls angewendet werden, sie wirkt aber nicht so kräftig [1]). Alle diese Substanzen haben die Eigenschaft das Wasser zu verdicken oder es schäumen zu machen. Zur Lösung des Farbstoffs übergiesst man denselben in Pulverform mit dem kochenden Absud der erwähnten Substanzen, rührt um, decantirt, und wenn ein Theil desselben unaufgelöst bleibt, beginnt man die Operation von neuem. Die so erhaltenen Flüssigkeiten können zu Extrakten abgedampft werden, aber langes Kochen kann die Farbstoffe verändern, besonders wenn das Wasser schwefelsauren und kohlensauren Kalk enthält. Es ist zur Lösung des Farbstoffs jedoch vorzuziehen, den Extrakt der anzuwendenden Substanz, z. B. der ägyptischen Seifenwurzel, zu benutzen, indem man mit demselben den fein gepulverten Farbstoff anreibt und dann wieder-

1) Vergl. Depouilly, Monit. scientif. 1865 p. 719.

holt kochendes Wasser aufgiesst, bis aller Farbstoff gelöst ist; in diesem Falle müssen aber, wie in dem vorhergehenden, da die rothen Bestandtheile des Anilinvioletts leichter löslich sind als die blauen, die letzten Partien der Farbstofflösungen stets mit den ersten vermischt werden. Dasselbe Verfahren und die gleiche Vorsichtsmaassregel muss man bei den blauen Anilinfarben anwenden, welche ebenfalls aus verschiedenen ungleich löslichen Pigmenten bestehen. Das Färben mit diesen Lösungen erheischt keine besondere Vorsichtsmaassregel und man erhält mit der grössten Leichtigkeit ganz gleichförmige Farben. Im Falle man die Anwendung des Alkohols beibehalten wollte, könnte man die zur Operation nothwendige Menge desselben beträchtlich vermindern, indem man den Farbstoff in seiner sehr kleinen Menge Alkohol zertheilt und seine vollständige Lösung mit Seifenwurzel-Extrakt bewerkstelligt, oder umgekehrt verfährt; zu diesem Zweck könnte man auch die Gespinnste oder Gewebe in einem Seifenwurzelbad behandeln und dann im alkoholischen Bade, welchem Seifenwurzel-Extrakt zugesetzt wurde, färben.

Im Anschluss an seine früheren Notizen über die Anwendbarkeit der Anilinfarbstoffe als Maler- und Lackfarben [1]) macht E. Jacobsen [2]) weitere Mittheilungen über transparente Anilin-Lackfarben. Er sagt, das Anilin löse Kautschuk (in der Wärme in ziemlich bedeutender Menge), ferner alle Harze mit sauren Eigenschaften, Anilinfarbstoffe u. s. w. Schellack löst sich völlig in Anilin auf, und färbt man die dickliche Lösung mit einer concentrirten Lösung einer Anilinfarbe in Anilin, so erhält man Farblösungen die sich sehr gut zum Malen transparenter Bilder auf Glas, zum Malen auf Porcellan (Vorschreiben von Schildern) u. s. w. eignen. Anilinfarben in Anilin gelöst, besitzen in der Transparenz ein hohes Lüster, und die schellackhaltige Farblösung haftet ganz vortrefflich auf Glas und Porcellan. Man kann auch direct Anilinfarbstoffe in der Schellack-Anilinlösung durch Erwärmen auflösen, nur nicht Fuchsin, weil dies bekanntlich durch Erhitzen mit Schellack in Blau [*Bleu de Mulhouse*] [3]) übergeführt wird, deshalb muss man eine kalt bereitete Lösung von Fuchsin in Anilin kalt mit der Schellack-Anilinlösung mischen. Diese Farblösungen lassen sich auf der Palette auch mit Oelfarben mischen und man kann dadurch in einzelnen Farben eine Brillanz der Töne erzeugen, welche Oelfarben sonst nicht zeigen, nur muss der zu den Oelfarben verwendete Firniss bleifrei sein, auch darf man die Anilinfarben nicht mit

---

1) Jahresbericht 1864 p. 553.
2) E. Jacobsen, Chem.-techn. Repertor. 1865 1. Halbjahr p. 15; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 326; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1661.
3) Jahresbericht 1861 p. 533.

Bleifarben mischen, sollen sie nicht, namentlich das Fuchsin, rasch zerstört werden.

n) Patent- und strafrechtliche Processe in Bezug auf Anilinfarben. I. Process Renard-Fuchsine contra Raffard[1]). Letzterer, Inhaber der Patente von Monet und Dury hatte sich erlaubt Anilinroth zu fabriciren; und obgleich nachgewiesen worden war, dass sein Produkt wie das Darstellungsverfahren gänzlich verschieden von den Produkten und den Methoden der Gesellschaft „*la Fuchsine*“ sei, wurde Raffard dennoch von der *Chambre du tribunal civil* in Lyon verurtheilt, der Gesellschaft 15,000 Frcs. als Schadenersatz zu zahlen, ferner die höchst bedeutenden Kosten des Processes zu tragen. II. Affaire Müller in Basel. Der Anilinfabrikant Müller-Pack,[2]) angeklagt: 1) in seiner innerhalb der Stadt gelegenen, als Farbholzmühle concessionirten Fabrik heimlich Fuchsin bereitet und grosse Quantitäten Arsenik verbraucht, die Abfälle aber in einen Teich geworfen zu haben; 2) auch in seiner ausserhalb gelegenen Fabrik, worin, der Concession zur Folge, Präparate aus Steinkohlentheer hergestellt werden sollten, diese Fabrikation giftiger Präparate fortgesetzt, die Behörden absichtlich getäuscht, fünf Brunnen vergiftet und die Gesundheit der Nachbarn beschädigt zu haben, ist zu einer Geldbusse zur Zahlung einer Schadloshaltung an die Betroffenen im Betrage von 23,000 Frc. sowie mehrerer lebenslänglichen Pensionen verurtheilt worden. Am schmerzlichsten ist die Familie Stampfer-Otto betroffen worden; eine Tochter derselben ist nach ärztlichem Befund nicht mehr herzustellen, die Frau, zwei Töchter, eine Schwägerin, der Knecht und die Magd werden mindestens langer Pflege bedürfen.

o) Literatur. 1) Th. Oppler, Theorie und praktische Anwendung von Anilin in der Färberei und Druckerei. Dritte Auflage. Berlin 1866. J. Springer.

Vorliegendes Buch, über dessen frühere Auflagen (von L. Krieg) früher schon (Jahresbericht 1860 p. 483) berichtet wurde, liegt nun in *dritter* Auflage vor. Die neue Bearbeitung konnte unmöglich in bessere Hände kommen, als in die Opplers, des gründlichen und bewährten Kenners der auf trockne Destillation der fossilen Kohle sich stützenden Industriezweige. Dank der Sorgfalt und Umsicht des Verf. giebt die neue Auflage eine vollständige Entwickelungsgeschichte der Theerfarbenindustrie und der Anwendung der Theerfarben bis zum Jahre 1865, wie sie bis jetzt die Literatur noch nicht besass.

2) Max Vogel, Die Entwickelung der Anilin-Industrie. Leipzig 1866. O. Spamer.

Der Verf., seit Jahren theoretisch und praktisch mit den Anilinfarben beschäftigt, giebt in seinem sehr zu empfehlenden Buche eine Geschichte des

1) Monit. scientif. 1865 p. 576, 622.
2) Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 187.

Anilins und der Anilinfarben, seine Untersuchungen über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin und Anilinfarben, das Färben und Drucken mit Anilinfarben, die Werthbestimmung derselben und das Anilin und die davon abgeleiteten Farben in hygienischer Hinsicht.

3) A. Geisler, Die Anilinfarbstoffe, ihre Darstellung, Constitution, Synonymik und Verfälschungen. Dorpat 1865. E. J. Karow.

Auf 102 Seiten eine geordnete Zusammenstellung alles dessen, was die Journale, Jahresberichte und Monographien seit dem Jahre 1859 über Anilin und Anilinfarben gebracht.

4) F. Stohmann, Encyclopäd. Handbuch der techn. Chemie, Braunschweig 1865. Schwetschke u. Sohn.

Der Verf. giebt in der 12. Lieferung des II. Bandes (p. 708—753) eine kritische Abhandlung über die Theerfarbstoffe. (Ein ähnlicher Artikel desselben Verfassers befindet sich in Prechtl's Supplementen, Stuttgart 1865, Bd. IV p. 549—574.)

Anhang zu den Theerfarben. Das Cyanin[1]) ist von Schönbein[2]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden, die sich auf das Verhalten des Ozons und des Wasserstoffsuperoxydes und auf das der Säuren und Basen zum Cyanin bezieht. In letzterer Hinsicht fand Schönbein, dass das Cyanin ein höchst empfindliches *Reagens auf Säuren und alkalische Basen* sei. Er beobachtete nämlich, dass die alkoholische Lösung des Cyanin durch Säuren, selbst durch die schwächsten, entbläut wird, weshalb sich, da das Cyanin ein ganz ausserordentliches Färbungsvermögen besitzt, mit Hülfe seiner alkoholischen Lösung noch so winzige, in Wasser vorhandene Spuren freier Säure entdecken lassen, dass dieselben durch kein anderes chemisches Mittel mehr nachgewiesen werden können. Aufgekochtes destillirtes Wasser, durch Cyaninlösung noch deutlich gebläut und von der Luft vollständig abgeschlossen, verändert seine Färbung nicht, bläst man aber durch eine Röhre nur wenig Lungenluft in die gebläute Flüssigkeit ein, so entfärbt sie sich ziemlich rasch in Folge der kleinen Menge eingeführter Kohlensäure. Alkalien stellen die ursprüngliche blaue Farbe der Flüssigkeit wieder her. Alles Wasser, welches mit der (kohlensäurehaltigen) atmosphärischen Luft auch nur kurze Zeit in Berührung gekommen ist, besitzt die Eigenschaft, noch einige Cyaninlösung zu entbläuen. Man muss desshalb selbst das ganz frisch destillirte Wasser einige Zeit aufsieden lassen, wenn es nicht mehr entbläuend auf zugefügte Cyaninlösung wirken soll, weil schon während der De-

---

1) Jahresbericht 1860 p. 485; 1861 p. 552; 1862 p. 564; 1863 p. 605; 1864 p. 556.

2) Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie XCV p. 385 u. 449; Buchner's Repert. XIV p. 420; Dingl. Journ. CLXXIX p. 165; Polyt. Notizbl. 1865 p. 348; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 5.

stillation das Wasser aus der von Aussen zutretenden Luft kleine Mengen von Kohlensäure aufnimmt. Daher vermag Wasser, welches so geringe Spuren Kohlensäure enthält, dass diese weder durch Kalk- noch durch Barytwasser mehr nachgewiesen werden können, doch noch merklich entbläuend auf die ihm zugefügte Cyanlösung einzuwirken. So entfärbt auch Wasser, welches nur ein Milliontel freier Schwefelsäure enthält, eine Menge von Cyaninlösung, durch welche ein gleicher Raumtheil säurefreien Wassers noch sehr deutlich gebläut wurde. Da umgekehrt die Alkalien das durch Säuren entfärbte Cyaninwasser wieder bläuen, so lässt sich diese Flüssigkeit auch als höchst empfindliches Reagens auf die freien alkalischen Basen benutzen. Wasser, das nur ein Milliontel ätzendes Kali enthält, wird durch einige Tropfen einer durch Spuren von Schwefelsäure entfärbten Cyaninlösung nach kurzer Zeit noch ganz deutlich violett gefärbt und auf gleiche Weise lassen sich auch die winzigsten Mengen der übrigen freien alkalischen Basen erkennen. Schönbein's Versuche sprechen dafür, dass das Wasser während seiner Destillation immer sowol durch Kohlensäure wie durch Spuren von Ammoniak verunreinigt werde, und dass es daher schwierig, wo nicht unmöglich sein dürfte, vollkommen chemisch reines Wasser mittelst der gewöhnlichen Destillation zu gewinnen. — Die blaue Versuchsflüssigkeit stellte Schönbein dar durch Auflösung von 1 Th. krystallisirtem Cyanin in 100 Th. Weingeist, was eine bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläute Lösung bildet. Die farblose Flüssigkeit ist ein Gemisch von 1 Vol. der alkoholischen Farbstofflösung und 2 Vol. Wassers, welches ein Tausendstel Schwefelsäure enthält.

Vegetabilische und animalische Farbstoffe.

Die [im vorigen Jahresberichte[1]] kurz mitgetheilte Arbeit von Schützenberger und Schiffert[2]) über die Farbstoffe des elsässer Krapps sei nun ausführlicher mitgetheilt. Die Verf. beabsichtigten die Zusammensetzung des Purpurins, welchen man nach einer älteren Analyse von Debus die wenig wahrscheinliche Formel $C_9H_{12}O_6$ beilegt, zu controliren, und benutzten dazu das von Schäff und Lauth nach der Methode von E. Kopp im Grossen bereitete Purpurin[3]). Sie fanden jedoch, dass dieses Produkt ein Gemenge von

---

1) Jahresbericht 1864 p. 566.

2) Schützenberger und Schiffert, Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 263; Zeitschrift für Chemie 1865 p. 414; Dingl. Journ. CLXXVI p. 78; Chem. Centralbl. 1865 p. 541; Polyt. Centralbl. 1865 p. 405; mit den analyt. Belegen: Bullet. de la société chim. 1865 Juillet p. 12; Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 263; Polyt. Centralbl. 1866 p. 185.

3) Jahresbericht 1864 p. 558.

zwei rothen Farbstoffen (Purpurin und Pseudopurpurin), einer tief orangerothen und einer hellgelben Substanz ist, und haben diese Stoffe mit Hülfe von indifferenten (um die Entstehung von Umsetzungsprodukten zu verhindern) Lösungsmitteln von einander getrennt. Das genannte Produkt wurde mit gereinigtem Benzin des Handels bei 50 bis 60° digerirt. Die filtrirte Flüssigkeit liess beim Erkalten eine kleine Menge eines rothen Körpers fallen, enthielt aber fast nur den gelben Farbstoff; sie wurde eingetrocknet und der Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, wodurch das gelbe Pigment gelöst wurde, etwas Purpurin aber ungelöst blieb. Die durch Eindampfen concentrirte alkoholische Lösung wurde durch salzsäurehaltiges Wasser gefällt. Der Zusatz von Salzsäure bewirkt, dass die gelbe Substanz sich leicht absetzt; ohne denselben würde man nur eine Trübung erhalten. Die so dargestellte, lichtgelb gefärbte Substanz konnte beim langsamen Verdampfen der Lösung in Benzin auch in Krystallen erhalten werden. Sie ist demnach sehr leicht löslich in Alkohol und Benzin, löst sich ferner mit orangerother Farbe in Ammoniak auf und färbt mit Thonerdebeizen lebhaft und haltbar gelb. Ihre Menge ist aber sehr gering; die Verf. erhielten aus 200 Grm. jenes Purpurins nur wenige Decigrm. des gelben Körpers. Der in dem lauwarmen Benzol ungelöst gebliebene grösste Theil der angewendeten Substanz wurde bis zum Verjagen des Benzols erwärmt und mit Alkohol von 86 Proc. eine Stunde lang bei 50° behandelt; hierauf wurden die Flüssigkeiten abfiltrirt und abgekühlt und die sich ausscheidenden Krystalle abgetrennt. Die alkoholische, tief braunroth gefärbte Mutterlauge gab nach dem Einengen und Erkalten eine käsige, krystallinische, orangerothe Masse. Die Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol gereinigt. 200 Grm. des benutzten Purpurins lieferten 5 Grm. von dem getrockneten orangefarbenen Körper. Derselbe ist also leicht in Alkohol, aber sehr wenig in Benzol löslich; seine Krystalle schwinden beim Trocknen bei 100° zu einem tief orangerothen Pulver zusammen, bei 145° verlieren sie viel Wasser, bei 150° schmelzen sie. Die ammoniakalische Lösung ist tief roth mit einem Stich ins Orange; mit Thonerdebeizen färbt der Körper orangeroth. Aus dem reichlichen Rückstand wurden durch wiederholtes Behandeln mit kochendem Alkohol die beiden rothen Pigmente nach und nach aufgelöst und beim Erkalten als feine rothe Nadel wieder abgesetzt. Die ersten Absätze bestanden hauptsächlich aus dem von den Verff. Purpurin genannten rothen Farbstoffe, die letzten enthielten nur Pseudopurpurin. Beide lassen sich leicht durch kochenden Alkohol von einander trennen, in welchem das Purpurin leicht löslich, das Pseudopurpurin aber beinahe ganz unlöslich ist. Daher wurde das erhaltene Purpurin aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, das Pseudopurpurin aber durch Waschen mit

heissem Alkohol gereinigt. Die Krystalle des Purpurins sind lebhaft roth gefärbt, lösen sich in Ammoniak mit prachtvoll purpurrother Farbe auf und färben die Beizen ähnlich wie Alizarin. Das Pseudopurpurin bildet kleine ziegelrothe Nadeln und verhält sich gegen Ammoniak und Beizen wie das Purpurin.

Zur Darstellung des reinen Purpurins genügt es, das Kopp'sche Purpurin mit lauem Alkohol, welcher den gelben und orangenen Farbstoff löst, zu waschen und den Rückstand hierauf zu einem geschlossenen Gefässe bei 200° mit Alkohol zu erhitzen, wobei sich das Pseudopurpurin in Purpurin umzuwandeln scheint, welches sich nebst dem schon vorhandenen auflöst, aber hiernach wieder in schönen Nadeln ausscheidet; man löst diese Krystalle wieder in kochendem Alkohol auf und trennt sie durch Filtration von etwas bei dem Erhitzen entstandener schwarzer Materie. Die schönen, federartig gereiheten Nadeln, welche man durch Sublimation des Handelsprodukts in einem mit Fliesspapier überspannten Porcellantiegel erhält, sind ebenfalls Purpurin; die beigemengte kleine Quantität empyreumatischer Substanzen lässt sich durch Umkrystallisiren des Purpurins aus Alkohol entfernen. Die folgenden Formeln der besprochenen Verbindungen beziehen sich auf Substanz, welche bei 150° getrocknet worden war. 1) Purpurin = $Є_{20}H_{12}Θ_7$; Oxyalizarin; wenn man nämlich die Formel des Alizarins $Є_{10}H_6Θ_3$ verdoppelt, so entsteht das Purpurin daraus durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff (Θ). 2) Pseudopurpurin = $Є_{20}H_{12}Θ_9$; Trioxyalizarin = $Є_{20}H_{12}O_6 + 3Θ$. 3) Orangerother Farbstoff = $Є_{20}H_{16}Θ_9$; Hydrat von Purpurin = $Є_{20}H_{12}Θ_7 + H_4Θ_2$. 4) Gelbes Pigment = $Є_{20}H_{12}Θ_6$; isomer mit Alizarin. Der geringen Menge halber konnte diese Formel nicht controlirt werden; die Verf. halten sie aber deshalb für richtig, weil dieser gelbe Farbstoff künstlich aus den beiden rothen Pigmenten durch die reducirende Wirkung von Jodphosphor erhalten werden konnte.

Nach zahlreichen Versuchen ein sicheres Mittel zu finden, Verfälschungen des Krapp nachzuweisen[1]), empfehlen Pimont, Müller und Bennet[2]) in Rouen ein Verfahren, dessen Grundzüge im Folgenden beruhen: 5 Grm. des zu untersuchenden Krapps werden mit 65 Grm. destillirten Wassers von 50° C. und 35 Grm. käuflichen Alkohol behandelt; dasselbe geschieht gleichzeitig mit reinem Krapp. Nach einer Viertelstunde filtrirt man und taucht in das Filtrat Streifen von Filtrirpapier, die man nachher trocknen lässt. Behandelt man dann diese Streifen mit verschiedenen Reagentien, so entstehen Fär-

1) Jahresbericht 1856 p. 322.
2) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 345.

bungen, die je nach den Verfälschungen, welche der Krapp erlitten hat, verschieden sind. Man kann allerdings so nur fremde Farbstoffe nachweisen; Zusätze aber, die nur zur Erhöhung des Gewichtes gemacht sind, ohne Farbstoffe zu sein, kommen sehr selten vor und lassen sich auf andere Weise leicht nachweisen. Alle bis jetzt vorgekommenen Verfälschungen lassen sich durch folgende Reagentien erkennen:

1. Essigsaures Kupferoxyd, erhalten durch
   10 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd,
   10 „ essigsaures Bleioxyd,
   100 „ Wasser;
2. Chlorzinn, erhalten aus
   20 Grm. Zinnchlorür,
   5 „ Salzsäure,
   100 „ Wasser;
3. 10procentige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd,
4. „ „ „ Eisenvitriol,
5. „ „ „ krystallisirter Soda.

Man bringt diese Reagentien auf die Papierstreifen mittelst einer Art Pinsel, den man durch Zusammenbrechen von Filtrirpapier auf 1 Centimeter Breite und Ueberziehen desselben mit feinem Leinen darstellt und lässt dann die Streifen, am besten gegen Luft geschützt trocknen. Zur Vergleichung stellt man sich Normalscalen dar, indem man reinen Krapp mit je 10 Proc. der verschiedenen Verfälschungsmittel versetzt und diese Mischung wie angegeben behandelt; eine Beschreibung der Nüancen, welche die verschiedenen Zusätze geben, theilen die genannten Beobachter nicht mit.

Zur Darstellung von Alizarin im Kleinen empfiehlt Wallace Young[1]) folgendes Verfahren. Garancin wird mit Alkohol extrahirt, die Lösung wird destillirt, um überschüssigen Alkohol wieder zu gewinnen und der Rückstand sorgfältig getrocknet. Von diesem Extrakt bringt man etwas in eine kleine Porcellanschale und kehrt darüber ein kleines Becherglas, über dessen Oeffnung ein Stück Filtrirpapier gebunden ist. Erhitzt man nun die Schale ganz mässig, so schmilzt das Extrakt, sublimirt zuletzt und condensirt sich auf dem Filtrirpapiere. Das Gelingen des Verfahrens hängt fast ganz von der richtigen Regulirung der Wärme ab, denn ist diese zu hoch, so geht die Sublimation zu rasch vor sich und das Produkt ist stets durch ein empyreumatisches Oel verunreinigt. War die Temperatur sehr niedrig, so bleiben die Krystalle oft unmittelbar auf dem Extrakt sitzen. Bei richtiger Temperatur aber findet man das Alizarin in prächtigen oft $^1/_2$ Zoll langen orangerothen Nadeln an dem Filtrirpapiere sitzen.

---

1) Wallace Young, Chemic. News XIII p. 317; Dingl. Journ. CLXXIX p. 327; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 35; Polyt. Centralblatt 1866 p. 177.

Alkannaextrakt. Zum Rothfärben der Fette, Oele, Wachsarten und des Wallrathes verwendet man schon lange ein öliges Extrakt aus der Alkannawurzel, doch ist diese sogenannte „ölige Farbe“ umständlich und schwierig darzustellen und nicht immer anwendbar. H. Hirzel[1]) (in Leipzig) bereitet daher für manche Zwecke ein „reines Alkannaextrakt“ dadurch, dass er die zerkleinerte Wurzel mit sorgfältig gereinigtem Petroleumäther, dem flüchtigsten Bestandtheile des Pennsylvanischen Steinöles übergiesst, der den Farbstoff sehr schnell aus der Alkannawurzel aufnimmt und dann auf dem Wasserbade grösstentheils abdestillirt wird. Den Rückstand trocknet man in einer flachen Schale in gelinder Wärme oder besser in einem Strome von warmer Luft; es bleibt ein sehr dunkles, geruchloses, weiches Extrakt von grossem Färbvermögen zurück, mit welchem man die verschiedensten Stoffe sehr schön roth färben kann. Solches Alkannaextrakt ist z. B. aus der chemischen Fabrik von Hirzel & Gerhard in Leipzig zu beziehen.

Cl. Ullgren[2]) macht Mittheilungen über die Bestimmung von Indigblau. Es war von Berzelius schon, und von allen Chemikern, die sich mit der Bestimmung des Indigblau in dem Indig beschäftigt haben, angenommen, dass bei den Titrirmethoden, die auf Zerstörung des Indigotins durch oxydirende Substanzen beruhen, eine Fehlerquelle in der Gegenwart des Indigleim, Indigbraun und Indigroth liege, weil diese Körper ebenfalls zerstört werden und darum Oxydationsmittel in Anspruch nehmen. Man stellte sich aber nicht vor, dass dieser Fehler so gross sei, wie es vor einiger Zeit von Erdmann und C. Frisch[3]) nachgewiesen wurde. Die Indigprüfungsmethoden durch Titrirung haben demnach sehr viel Precäres und es ist eine wichtige Aufgabe, dass man nach andern sich umsehe. Es soll hier bemerkt werden, dass die colorimetrischen Methoden für Indig ganz und gar unbrauchbar und von Experimentatoren[4]) ausgegangen sind, denen die Natur des Indig weder durch Studium noch eigene Anschauung klar geworden ist. Ullgren versuchte es, das Indigotin im Indig zu reduciren und aus dem Indigweiss wieder das Blau herzustellen und durch Wägung zu bestimmen. Seine Methode, die er Eingangs der Abhandlung giebt, von der das Nachfolgende ein Auszug ist, gewährt indess nicht das Resultat, das man billigerweise verlangen

1) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 458.

2) Cl. Ullgren, Journ. of the chemic. Society (2) III p. 217; Ann. der Chemie und Pharm. CXXXVI p. 96; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 12; Dingl. Journ. CLXXIX p. 457; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1578; Chem. Centralbl. 1865 p. 1064.

3) Jahresbericht 1864 p. 569.

4) Vergl. Reinsch, Liebig und Kopp, Jahresbericht 1849 p. 608.

kann: die wenigstens annähernd gleiche Menge Indigotin, die angewendet worden, sondern sie ergiebt Verluste bis zu 13 Proc. und setzt überdies, nach des Verf. eignem Geständniss, Uebung in feinern chemischen Arbeiten voraus. Wir übergehen sie daher, uns zu dem Vorschlag eines neuen Titrirverfahrens wendend.

Bei Anwendung der Titrirmethoden ist es nothwendig, den Indig in concentrirter Schwefelsäure aufzulösen; in der sauren Auflösung aber, die man auf diese Weise erhält, wird man leicht veranlasst, einen doppelten Fehler zu begehen; der eine entsteht durch das Vorhandensein von Indigleim, Indigbraun und Indigroth, der andere durch das Vorhandensein von Eisenoxydul aus den Bestandtheilen der Indigasche, indem dieses ebenfalls zu Oxydirung einen Theil des Titrirungsmittels verwendet. In den feinern Indigsorten ist der Aschengehalt zwar nur gering, oft nicht 1 Proc. betragend; der Verf. hat aber bei seinen Versuchen auch solchen Indig benutzt, z. B. Madras No. 3, der 72 Proc. Asche von rothbrauner Farbe gegeben hat, also einen grössern Gehalt an Eisenoxydul. Dieser Fehler wird vermieden, wenn die Titrirung in einer alkalischen anstatt einer sauren Auflösung geschehen kann. Nach einer Menge fruchtloser Versuche, deren Beschreibung der Verf. hier übergeht, um bei Anwendung des Titrirprincips Resultate zu erhalten, die wenigstens einigermaassen mit den nach der Reduktionsmethode gleichzeitig erhaltenen übereinstimmten, fand derselbe endlich im Ferridcyankalium ein Mittel, dem gesuchten Ziele näher zu kommen.

Es ist schon längst durch Mercer[1]) bekannt, dass Ferridcyankalium, wenn freies Alkali zugesetzt ist, die Farbe des Indigotins zerstört und den Farbstoff, wie man annimmt, in Isatin verwandelt. Dass jedoch die Reaktion auf mehrere andere Arten stattfinden kann, erhellt aus der ungleichen Menge Ferridcyankalium, welche erforderlich ist, je nachdem man einen grössern oder geringern Ueberschuss des Aetzalkalis anwendet, wobei ein Temperaturunterschied von 8 bis 10° ebenfalls mitwirkt. Dieser Umstand macht Schwierigkeiten, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Das Verhältniss gestaltet sich aber anders, wenn man z. B. anstatt Aetznatrons kohlensaures Natron anwendet. Von diesem ist ein gewisses Minimum erforderlich, wenn die Resultate constant werden sollen, aber über dieses Minimum hinaus kann nachher die Quantität der Soda sehr bedeutend gesteigert werden, ohne irgend einen merkbaren Einfluss, wenn man nur gewisse Umstände beobachtet, welche der Verf. hier anführt:

1) Vergl. Boudault und Mercer, Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 479 (Monthiers — Journ. für prakt. Chemie XLI p. 118 — beobachtete jedoch früher schon die oxydirenden Wirkungen eines Gemenges von Ferridcyankalium und Kali).



a) Zur Auflösung des Indigs muss keine zu grosse Menge Schwefelsäure angewendet und die Temperatur von 50° nicht überstiegen werden, weil sonst, besonders bei unreineren Indigsorten, schweflige Säure in bemerkenswerther Menge entwickelt wird, und man Verunreinigungen mit Schwefelsäure erhält, wovon ein Theil vermittelst Verdünnung mit Wasser sich in der sauren Flüssigkeit nicht auflösen lässt. Bei Versuchen, nebst dem Indig besonders zugesetzte Quantitäten Indigleim, Indigbraun und Indigroth aufzulösen, wobei Schwefelsäure zu einem Gewicht von 15 Mal des Indigs und eine Temperatur von mehr als 50° angewendet wurden, erhielt man zu zwei verschiedenen Malen nach einer Verdünnung mit Wasser nur eine gelbe Auflösung, und als die blaue Masse auf dem Filter gewaschen wurde, löste sie sich zwar, je nachdem die freie Säure entfernt wurde, auf, aber sehr langsam. Die Quantität Schwefelsäure, welche der Verf. passend gefunden hat, ist 10 Mal das Gewicht des Indigotins und 8 Mal das des Indigs gewesen, und die Säure selbst war dann so, wie man sie erhält, wenn man rauchende Schwefelsäure mit destillirter vermischt, bis die Mischung nur noch sehr schwach raucht. Wenn sich hierbei aus der Schwefelsäure auch eine Portion Purpurschwefelsäure bilden sollte, so hat dies weniger zu bedeuten, wenn man nur bei der Abmessung zur Titrirung die verdünnte Flüssigkeit umschüttelt. b) Die Indigauflösung muss stark verdünnt werden, und man erhält eine Probeauflösung, die aufbewahrt werden kann, um als Norm für den Grad der Verdünnung bei einer nach dieser Methode zu bewerkstelligenden Indigprobe zu dienen, wenn man 1 Grm. reinen Indigotins in 10 Grm. Schwefelsäure auflöst, vermischt mit so viel Wasser, dass es 1 Liter Flüssigkeit ausmacht, und 10 Kubikcentim. der so erhaltenen Auflösung ebenfalls zu 1 Liter Flüssigkeit verdünnt; in selbiger befinden sich somit 10 Milligramm Indigotin aufgelöst. Die Indigauflösung, die man erproben will, muss so viel verdünnt werden, dass sie wol heller, aber nicht dunkler ist, als diese Farbprobeauflösung. c) Die Auflösung des kohlensauren Natrons muss eine in der Kälte gesättigte Auflösung reiner Soda sein. 20 Kubikcentim. dieser Auflösung werden der Quantität Indigauflösung beigemischt, die man gemessen und sodann verdünnt hat, um titrirt zu werden, wobei man zu beobachten hat, dass ihr Gehalt an Indigotin ungefähr 10 Milligramm, und zwar eher über, als unter dieser Quantität beträgt. d) Die Auflösung des Ferridcyankaliums muss ebenfalls in sehr verdünntem Zustande angewendet werden. Wenn 5,023 Grm. Ferridcyankalium in 1 Liter Wasser aufgelöst werden, so kann bei einer gewissen Menge Aetznatrons 1 Kubikcentim. der genannten Auflösung 1 Milligramm Indigotin vernichten. Wendet man aber kohlensaures Natron in entsprechender Menge an, so scheint eine andere Reaktion einzutreten; denn nun wird unter übrigens denselben Ver-

hältnissen fast doppelt so viel Ferridcyankalium verbraucht. Dies ist jedoch in Bezug auf die praktische Anwendung gleichgültig, wenn man nur weiss, wie viel von einer Ferridcyankaliumauflösung erforderlich ist, mit einem gewissen Gehalt an Ferridcyankalium, um 1 Milligramm Indigotin in dessen Auflösung alkalisch durch kohlensaures Natron, zu vernichten. Die von dem Verf. angewendete Ferridcyankaliumauflösung enthielt in 1 Liter 2,5115 Grm. Ferridcyankalium, in einem Verhältniss also, dass 2 Kubikcentim. davon gerade 1 Milligramm Indigotin in Isatin würden verwandelt haben können. e) Die Veränderung der Farbe, wenn kohlensaures Natron und der so eben vorgeschriebene Verdünnungsgrad in Anwendung gebracht wird, erweist sich so, dass die blaue Farbe nach und nach verschwindet, ohne deutlich in Grün überzugehen, wie es der Fall ist, wenn die Verdünnung schwächer ist. Sobald die Flüssigkeit ein graugelbes Aussehen angenommen, oder im Allgemeinen, sobald jede blaue Nüancirung verschwunden ist, kann die Operation als beendet angesehen werden. Die Titrirung muss langsam unter fleissigem Umrühren mit einem gläsernen Stabe geschehen; dies lässt sich am bequemsten bewerkstelligen, wenn sich die Flüssigkeit in einer geräumigen porcellanenen Abdampfungsschale befindet, wo man auch die Veränderung der Farbe am sichersten wahrnehmen kann.

Als Beispiel der Anwendbarkeit der hier mitgetheilten Methoden fügt der Verf. einige Resultate bei.

1 Grm. reinen Indigotins ward in 10 Grm. Schwefelsäure aufgelöst und zu einer Auflösung von 1 Liter verdünnt. 10 Kubikcentim. davon, in einer porcellanenen Schale mit 1 Liter Wasser vermischt, nebst 20 Kubikcentim. gesättigter Sodaauflösung, erforderten bei einer Temperatur von 18° bei vier Versuchen 34,5, 35, 35,5, 35 Kubikcentim. der Ferridcyankaliumauflösung; in mittlerer Zahl 35 Kubikcentim. 1 Grm. bengalischen Indigs Nr. 1, der bei der Reduktion theils mit Traubenzucker, theils mit Eisenvitriol sammt Natron in ganzer Zahl 62 Proc. Indigotin geliefert hatte, ward in 8 Grm. Schwefelsäure aufgelöst und mit Wasser zu einer Auflösung von 1 Liter verdünnt. 10 Kubikcent. davon, mit $^3/_4$ Liter Wasser und 20 Kubikcent. kalter gesättigter Sodaauflösung vermischt, erforderten bei einer Temperatur von 18° bei vier Versuchen 23, 22, 22,5, 23 Kubikcent. der Ferridcyankaliumauflösung, in mittlerer Zahl 22,6 Kubikcent.; aber $35 : 22,6 = 100 : x = 64,4$ Proc. Indigotin, somit 2,4 Proc. mehr, als der Reduktionsversuch angegeben hatte. Eben solche approximative Resultate, 2 bis 4 Proc. diejenigen übersteigend, welche die Reduktionsmethode geliefert, hat der Verf. bei Versuchen mit mehreren anderen Indigsorten erhalten.

Die Resultate können folgendermaassen zusammengefasst werden: 1) Bei sogenannter Reduktion des Indigotins erhält man eine gleiche

Menge Farbstoff zurück, mag man Eisenvitriol oder Traubenzucker angewendet haben; aber 2) von dem in Anwendung gebrachten Indigotin bekommt man nur einen Theil wieder, und zwar nach den von dem Verf. gemachten Versuchen, in gerader Zahl 87 Proc. Ein innerhalb gewisser Grenzen angewendeter Ueberschuss von Natronhydrat übt dabei keinen Einfluss auf das Resultat aus. 3) Zu dem beim Wägen gefundenen Indigotin muss man also eine Menge, dem Verluste von 13 Proc. entsprechend, addiren, um zu erfahren, wie viel Indigotin sich in der ursprünglichen Probe befand; die direct gefundene Quantität dagegen ist die, welche in einer Indigküpe zu gute kommen kann, weil in der Färbekunst, bei welcher der Indig in Anwendung kommt, dieselben Reduktionsmethoden, wie die hier angewendeten, auch denselben Verlust an Farbstoff herbeiführen. 4) Mittelst Ferridcyankalium kann unter den angegebenen Verhältnissen die Menge des Indigotins in einer Indigsorte approximativ richtig bestimmt werden, mit einem Fehler von nur wenigen Procenten, während dieser Fehler bei den bisher beschriebenen Titrirungsmethoden bis auf 80 Proc. steigen kann. 5) Da mittelst dieser Methode eine eben so grosse oder fast eben so grosse Quantität Indigotin angegeben wird, wie in einer und derselben Indigsorte durch Reduktion gefunden worden, so scheint ein Theil des Indigotins auch bei der Auflösung in Schwefelsäure auf andere Weise verändert zu werden, als der übrige Theil des Indigotins.

L. A. Buchner[1]) stellte einen neuen rothen Farbstoff aus der Faulbaumrinde (von *Rhamnus frangula*) dar. Im Jahre 1853 machte der Verf.[2]) Mittheilung über einen von ihm in derselben Rinde entdeckten gelben und flüchtigen Farbstoff, den er Rhamnoxanthin genannt hat. Er wurde auf diesen Farbstoff aufmerksam gemacht durch dessen Eigenschaft, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach zu verflüchtigen. Weisses Papier, worin die genannte Rinde eingewickelt ist, färbt sich mit der Zeit deutlich gelb und die innere Fläche der Rinde (Wurzelrinde) bedeckt sich mit einer Menge prächtiger, goldgelber und seidenartig glänzender Kryställchen, die man besonders gut mit dem Vergrösserungsglase wahrnehmen kann. Trotz dieser Flüchtigkeit des Rhamnoxanthins ist es dem Verf. doch noch nicht gelungen, eine zum näheren Studium genügende Menge desselben im sublimirten Zustande darzustellen. In grösserer Menge,

---

1) L. A. Buchner, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 717; Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 271; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 413; Polyt. Centralbl. 1866 p. 415.

2) Anzeigen der bayer. Akademie der Wissenschaften XXXVI p. 409; Ann. der Chemie und Pharm. LXXXVII p. 218; Journ. für prakt. Chemie LIX p. 343; Pharm. Centralbl. 1854 p. 71.

und zwar in Form eines gelben Pulvers, kann man den Farbstoff erhalten durch Verdampfen des alkoholischen oder ätherischen Auszuges der Faulbaumrinde und weitere Reinigung des aus den concentrirten Auszügen sich ausscheidenden Rhamnoxanthins. Da dem Verf. aber diese Darstellungsweise auf nassem Wege keine Gewähr für die vollkommene Reinheit des Farbstoffes darzubieten schien, so kehrte er wieder zum Versuche der Sublimation zurück. Auf nassem Wege dargestelltes Rhamnoxanthin wurde, mit Quarzsand gemengt, in einem mit einer matt geschliffenen Glasplatte bedeckten Glase auf einen geheizten Ofen gestellt und dort während der Wintermonate sich selbst überlassen. Zuerst sublimirten langsam und in geringer Menge goldgelbe Krystallblättchen von Rhamnoxanthin, aber später erschienen anstatt dieser gelbrothe oder morgenrothe, ein lockeres Sublimat bildende nadelförmige Prismen des neuen Farbstoffes. Dieser gelbrothe Farbstoff, dessen Bildung der Verf. schon in einer früheren Mittheilung angedeutet hat, ist offenbar ein Produkt der Zersetzung des Rhamnoxanthins unter dem Einfluss der Wärme. Er zeigt in seinem Aussehen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin, dass er davon kaum unterschieden werden kann. Dass er aber mit diesem nicht identisch ist, beweist schon seine leichtere Löslichkeit in Alkohol und die Eigenschaften dieser Lösung, auf Zusatz von Alkalien intensiv kirschroth oder johannisbeerroth gefärbt zu werden, während die Auflösung des Alizarins dadurch bekanntlich eine purpurrothe, bei reflektirtem Lichte violett erscheinende Färbung annimmt. Der Verf. hofft bald Näheres über die Eigenschaften dieses Farbstoffes berichten zu können.

Bei der grossen Aehnlichkeit der Ratanhia mit dem Catechu in Bezug auf Zusammensetzung war es interessant zu untersuchen, ob sie sich auch in Bezug auf Färberei ähnlich verhielt. Roth's Versuche [1]) haben nun in der That nachgewiesen, dass die Ratanhia als Farbstoff verwendet werden kann; sie giebt ohne Beizen ziemlich solide Farben, färbt Wolle und Baumwolle und ertheilt der Seide sehr schöne und glänzende Nüancen, die man gewöhnlich mit einem Gemisch von Orseille und Krapp darstellt; die dunklen Farben auf Wolle kann man nur mit Beizen herstellen. Sehr verschiedene Färbungen erhält man namentlich, wenn man die ursprünglichen Nüancen mit verschiedenen Salzen oder Beizen behandelt, wie mit doppelt chromsaurem Kali, salpetersaurem Kupferoxydammoniak, Zinnchlorid etc. Da aber die meisten Metallsalze den Farbstoff aus seinen Lösungen fällen, so darf man sie nicht beim Färben in Anwendung bringen. Gegen Reagentien verhält sich der wässerige Aufguss der Ratanhia wie folgt:

---

1) J. Roth, Bullet. de la société industr. de Mulhouse 1865 p. 327; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 412; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1517; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 303.

Chloreisen	brauner flockiger Niederschlag,
Quecksilberchlorid	fleischfarbener "
Essigsaures Bleioxyd	violettrother "
Brechweinstein	leichte Trübung nach einiger Zeit,
Zinnchlorid	hellrostfarbener Niederschlag,
Doppelt chromsaures Kali	nichts,
Saures weinsaures Kali	"
Salpetersaures Kupferoxyd	brauner flockiger Niederschlag,
Schwefelsaures Eisenoxydul	schwarzer " "

Alle Versuche wurden mit Ratanhiawurzeln und im Vacuum dargestellten Ratanhiaextrakt ausgeführt; die nach anderen Methoden dargestellten Extrakte liefern dasselbe Resultat, sind aber weniger rein und enthalten viel unlösliche Stoffe. Den Ratanhiaextrakt wird man zu ca. 4 Ngr. pro Pfd. sich verschaffen können und würde dann dasselbe in den Färbereien vortheilhaft zu verwenden sein. Die Rinde liefert ein Drittel ihres Gewichtes Extrakt und die Wurzel ein Neuntel, doch erhält man im Handel die Wurzel stets mit der Rinde bedeckt. Für die Färberei kann man eine leichte Abkochung, besser aber einen Aufguss mit Wasser von 35,5° C. verwenden. Jod färbt die Rinde und Wurzel der Ratanhia schwarz. Der Ratanhiaextrakt löst sich langsam und nur zum Theil in kaltem Wasser, während er in kochendem Wasser und Alkohol vollständig löslich ist; Alkohol trübt nicht seine wässerige und Wasser nicht seine alkoholische Lösung. Mineralsäuren fällen ihn aus seinen Lösungen, Wein-, Citronen- und Essigsäure dagegen trüben dieselben nicht.

Ueber die Safflorfarbstoffe (Carthamin) und ihre technische Darstellung hat A. W. Hofmann[1]) einen eingehenden Bericht geliefert, G. Malin[2]) das Carthamin untersucht. In seiner Untersuchung über das Pflanzengelb fand Stein[3]), dass das Melin und das Melletin in Gegenwart von Wasser, oder gelöst in Weingeist, durch Natriumamalgam in einen rothen Körper verwandelt wird, welchen er Paracarthamin nannte, und der sich nach seiner Annahme vom Carthamin nur durch ein Plus von Wasser unterscheidet. Die Beziehung zwischen Melin und Carthamin drückt er aus durch Melin + Buttersäure = Carthamin. Es schien um so mehr der Mühe werth, die Annahme einer so nahen Beziehung zwischen dem Paracarthamin und Carthamin durch einen Versuch zu prüfen, als zuletzt Hlasiwetz und Pfaundler[4]) auch den Zusammenhang dieses Paracarthamins

---

1) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 117; Monit. scientif. 1865 p. 339.

2) G. Malin, Wiener Akad. Berichte 1865 Bd. LII p. 167; Chem. Centralbl. 1865 p. 998.

3) Jahresbericht 1862 p. 590.

4) Jahresbericht 1864 p. 579.

mit dem Isomorin, den des Melins (Quercitrins) mit dem Morin selbst nachgewiesen haben. Gehörte das Carthamin mit in diese Gruppe von Körpern, so war mit Wahrscheinlichkeit zu erwarten, dass man aus dem Carthamin auch Phloroglucin oder eine entsprechende ähnliche Verbindung erhalten würde, dass überhaupt die Zersetzungsprodukte des Carthamins diese Analogie unterstützen würden. Die Einwirkung von Alkalien in der Hitze, die bei den genannten Körpern so leicht die Bildung von Phloroglucin zur Folge hat, schien sich für diesen Zweck am besten zu empfehlen und Verf. hat auf Veranlassung von Hlasiwetz diesen Versuch ausgeführt. Eine grössere Quantität Safflor wurde nach dem Verfahren von Schlieper zuerst mehrmals mit kaltem Wasser ausgelaugt, bis das Wasser kaum mehr gelb gefärbt war, dann stark abgepresst und mit einer verdünnten Lösung von Soda einige Stunden macerirt, wieder abgepresst, die Flüssigkeit klar durch Leinwand filtrirt, und durch Essigsäure das Carthamin ausgefällt. Der Niederschlag bestand aus schmutzigrothen Flocken, wurde abfiltrirt und gut ausgewaschen. Für die beabsichtigte Reaktion erschien es unnöthig, ihn anders als durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser zu reinigen. Nur durch starkes Pressen zwischen Leinwand und Papier vom Wasser befreit, wurde er dann in dem Verhältnisse von 1 : 3 mit Kalihydrat so lange geschmolzen, bis eine starke Wasserstoffentwickelung eintrat und in Wasser gelöste Proben der Schmelze auf Zusatz einer Säure keinen Niederschlag mehr gaben. Dann wurde das Ganze aufgelöst, mit Schwefelsäure abgesättigt, filtrirt und nach dem Auskühlen mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine dickliche, krystallisirbare Flüssigkeit, die in Wasser gelöst, nach dem Verjagen der letzten Aetherreste auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd eine schmutzigweisse Fällung gab. Diese erwies sich bei weiterer Untersuchung als oxalsaures Bleioxyd. Die davon abgelaufene Flüssigkeit lieferte nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff Krystalle von prismatischer Form, welche durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle leicht zu reinigen waren. Schon die äusseren Verhältnisse dieser Substanz und die Elementaranalyse liessen sie als Paraoxybenzoësäure $\mathrm{C_7H_6O_3, H_2O}$ erkennen. Ausser der Bildung dieser Produkte wäre nur noch zu erwähnen, dass sich beim Absättigen der Kalischmelze ein Geruch nach flüchtigen Fettsäuren wahrnehmen liess. Schreibt man die Bildung dieser, sowie der kleinen Menge von Oxalsäure auf Rechnung der Nebenbestandtheile des rohen Carthamins und lässt man für dieses die bis jetzt angenommene, wenn auch nicht bewiesene Formel $\mathrm{C_{14}H_{16}O_7}$ gelten, so liesse sich der Vorgang bei der Bildung der Paraoxybenzoësäure einfach durch das Schema interpretiren:

$$\mathrm{C_{14}H_{16}O_7 + O = 2\,C_7H_6O_3 + 2\,H_2O}.$$

Ohne hier weiter auf die Natur des Carthamins eingehen zu wollen, welche durch eine umfassendere Arbeit festgestellt werden müsste, scheint hiernach nur so viel gewiss, dass ein Zusammenhang desselben mit dem Quercitrin und seinen Verwandten nicht besteht, ebenso wenig wie die von Stein vermuthete Identität des Saflorgelbs und des sogenannten Melins nach Bolley's Versuchen [1]) anzunehmen statthaft ist. Bemerkt sei nur noch, dass das gelbbraune Extrakt, welches man durch Eindampfen des wässrigen Safflorauszuges hält, beim Schmelzen mit Kali gleichfalls kleine Mengen von Paraoxybenzoësäure neben anderen Produkten liefert. Carthamin sowol, wie auch das Safflorgelb lassen sich ferner in alkalischer Lösung durch Wasserstoff entfärben.

H. Spiess und E. Sostmann [2]) untersuchten die chinesischen Gelbbeeren. Aus den im Handel vorkommenden chinesischen Gelbbeeren in Körnern (unentwickelte Blüthenknospen von *Sophora japonica*) und nicht zu verwechseln mit dem Handelsartikel chinesische Gelbbeeren in Schoten (Früchte von *Gardenia radicans*) lässt sich bekanntlich ein gelber Farbstoff ausziehen, den W. Stein [3]) für identisch mit dem Rutin erklärte. Die Verff. haben durch ihre Untersuchung diese Identität bestätigt. Aus den chinesischen Gelbbeeren in Schoten lässt sich kein Rutin darstellen. Man erhält aus dem wässrigen Auszuge der zerkleinerten Früchte, nachdem man die Fett- und Proteïnstoffe entfernt hat, eine Menge kleiner seidenglänzender Prismen, die schwach süss schmecken, neutral reagiren, sich in Alkohol und Wasser, aber nicht in Aether lösen und zwischen 161 bis 162° schmelzen. Die wässrige Lösung ist optisch unwirksam und erleidet weder durch Metallsalze eine Fällung noch durch Hefe eine Gährung. Diese Eigenschaften sowie die von dem Verf. angestellte Elementaranalyse lassen keinen Zweifel an der Identität dieser Substanz mit Mannit. In dieser Meinung wurden die Verff. Anfangs dadurch irre gemacht, dass in der Lösung der in Rede stehenden Substanz beim Kochen mit einer alkalischen Kupferoxydlösung zunächst zwar keine Reduktion eintritt, dagegen um so sicherer, sobald die Lösung längere Zeit nach dem Kochen stehen blieb. Indess überzeugten sich die Verff., dass auch reiner aus Manna dargestellter Mannit sich genau ebenso verhält, so dass also ihrer Meinung nach die gewöhnliche Angabe in den Lehrbüchern entschieden falsch ist.

Unterscheidung von Lac-Dye und Persio. Da die besten Sorten Lac-Dye und die schlechteren Sorten Persio sehr ähnlich

1) Jahresbericht 1864 p. 572.

2) H. Spiess und E. Sostmann, Archiv der Pharm. (2) CXXII p. 75; Chem. Centralbl. 1865 p. 1054.

3) Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 535; vergl. ferner Jahresbericht 1857 p. 366.

aussehen und Persio bei der Einfuhr in den Zollverein eine höhere Steuer zahlt als Lac-Dye, so kommt es nach Dullo[1]) oft vor, dass Persio als Lac-Dye deklarirt wird. Eine sehr leichte Unterscheidungsmethode beider Farbstoffe gründet sich aber darauf, dass beim Erwärmen von Lac-Dye mit starkem Spiritus sich nur Harz aber kein Spiritus löst und die klargewordene Lösung bräunlich wie eine Schellacklösung aussieht; erwärmt man dagegen Persio mit Alkohol, so zieht letzterer allen Farbstoff aus und die Lösung ist schön kirschroth. Mischungen beider Farbematerialien, wodurch Täuschungen entstehen könnten, kommen nicht vor.

β) *Färberei und Zeugdruckerei.*

Aehnlich wie der Seide mineralische Stoffe einverleibt werden, um sie schwerer zu machen[2]), erschwert man jetzt die Wolle und zwar mit schwefelsaurem Bleioxyd, indem die Wolle mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd erwärmt und dann etwas mehr Schwefelsäure zugesetzt wird, als zur Zersetzung des Bleizuckers nöthig ist. Es ist auffallend, bemerkt darüber Dullo[3]), dass die Wolle schwefelsaures Bleioxyd so leicht aufnimmt, während schwefelsaurer Baryt, den man durch Behandeln der Wolle mit der Lösung irgend eines löslichen Barytsalzes in der Wärme und Zusatz von Schwefelsäure erzeugt, sich vollständig aus der Wolle auswaschen lässt. Die weissgelbliche ungebleichte Naturwolle sieht, wenn sie ca. 10 Proc. schwefelsaures Bleioxyd aufgenommen hat, nicht weisser, sondern eher gelber aus als vorher, jedenfalls weil der Schwefel der Wollenfaser einen zwar schwachen, aber doch unverkennbaren Einfluss auf Bleisalze ausübt. Die Erschwerung der Wolle durch Bleisalze kann für die Consumenten insofern nachtheilig werden, als aus den wollenen Unterkleidern, die auf blossem Leibe getragen werden, Bleisalze in den Organismus übergehen können.

V. Kletzinsky[4]) schlägt ein neues Verfahren des Erschwerens der Seide[5]) vor, darin bestehend, die mit Bleiessig getränkte Seide mit einer Lösung von Borax in Schellacklösung zu behandeln, wodurch der üble Einfluss der Bleibades auf die Seide beschränkt, das Brechen, Mürbewerden und Stäuben der erschwerten Seide beseitigt wird.

---

1) Dullo, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 198.
2) Jahresbericht 1856 p. 300; 1858 p. 482.
3) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 11; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 135; Polyt. Centralbl. 1865 p. 683.
4) V. Kletzinsky, Mittheil. aus dem Gebiete der Chemie, Wien 1865 p. 43.
5) Jahresbericht 1856 p. 300.

O. M.[1]) giebt Beiträge zur Theorie und Praxis der Weissfärberei [besser gesagt wol *„der physikalischen Bleiche"* [2]), d. Red.]. Um ein völlig reines Weiss auf Geweben, z. B. Wollstoffen, hervorzubringen, genügt es nicht allein sie einem (chemischen) Bleichprocesse zu unterwerfen, weil es bis jetzt noch nicht gelungen ist, den der natürlichen Wolle eigenthümlichen gelblichen Farbstoff selbst durch die stärksten chemischen Bleichen vollständig auszuziehen, sondern es müssen die vorher gebleichten Gewebe auch noch durch die Hände des Färbers gehen. Die Weissfärberei beruht auf der Ergänzung der vorhandenen Nüance zu Weiss. Da nun der der Wolle eigenthümlich beiwohnende gelbliche Farbstoff nicht gänzlich von derselben zu trennen ist, so muss man zur Beseitigung desselben seine Zuflucht zu der Complementärfarbe von Gelb nehmen und diese ist bekanntlich das Violett. Zwar wird Violett zur Herstellung des weissen Farbentones in der Praxis nicht angewendet, sondern man bedient sich hierzu allgemein der blauen Farbe des Indigs. Hierin aber, sagt der Verf., liege das Geheimniss, weshalb das englische Verfahren das allgemein anerkannte schönste und reinste Weiss erzeugt. Der Engländer wendet nämlich nicht, wie jetzt noch in Frankreich und Deutschland gebräuchlich, die blaue Farbe an, welche in Verbindung des gelben Farbstoffes stets einen Stich in's Grünliche hervorbringen muss, sondern die violette Farbe des Indig's und zwar bereitet er sich einzig und allein nur zu diesem Zwecke die Indigpurpurschwefelsäure. Anilinfarben können mit Vortheil als Substitut des zeither angewendeten Indigs für das Weissfärben benutzt werden; es hat sich aber durch Versuche gezeigt, dass bei Anwendung des Anilinviolett (Parme) ein vollkommen schönes Weiss erzielt wird, während das mit Anilinblau hergestellte bei weitem nicht jene reine schneeweisse Farbe erhält.

Dullo[3]) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die intensiv weiss gefärbte Wolle nachzuahmen, welche aus England in den Handel kommt. Da das Verfahren nur brauchbar ist, wenn es sehr billig zu stehen kommt, so wurde die ungebleichte und ungebläute, etwas gebliche Naturwolle angewendet. Als bestes Verfahren empfiehlt der Genannte, die Wolle mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) zu tränken, die zur Zersetzung nöthige Menge zweifachkohlensauren Natrons zuzusetzen und gelinde zu erwärmen. Es tritt

---

1) O. M., Deutsche Industriezeit. 1865 p. 267; Polyt. Notizbl. 1865 p. 246.

2) Bekannte Fälle der physikalischen Bleiche sind zusammengestellt Jahresbericht 1855 p. 153; 1856 p. 163.

3) Dullo, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 126; Polyt. Notizbl. 1865 p. 205; Polyt. Centralbl. 1865 p. 684; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 234.

sehr bald Entwickelung von Kohlensäure ein, die von dem porösen Körper, der Wollfaser, ausgeht; die dadurch erfolgende Bildung von basisch kohlensaurer Magnesia bleibt auf der Wollfaser sitzen und färbt sie weiss, während das zugefügte Alkalisalz in der Form von zweifach-kohlensaurem Natron die Wolle nicht gelb macht. Die Wolle verliert durch die kohlensaure Magnesia nichts von ihrer Weichheit. Auf 100 Pfund Wolle sind 5 Pfund schwefelsaure Magnesia, in einer hinreichenden Menge Wassers gelöst, und $3^1/_2$ Pfund zweifach-kohlensaures Natron anzuwenden; man erwärmt auf 50° C., worauf der Niederschlag erfolgt, und lässt dann erkalten, wonach der grösste Theil des Niederschlages auf der Wolle haftet.

V. Kletzinsky[1]) empfiehlt die Verwendung des Boraxes in der Färberei a) als Lösungsmittel in Wasser unlöslicher Farbstoffe (für Jaune indien, Krapp, Kino, Sandelholz, Curcuma, Drachenblut etc.); b) zum Fixiren für unvollkommene Beizen, indem es die basischen Salze in neutrale Borate verwandelt, welche auf die Farbstoffe der Flotten eine mindestens eben so grosse Anziehung äussern, als die freien Oxydhydrate der Beizen; c) in Folge seiner Eigenschaft, die Fettsäure theilweise zu verseifen und die Fette zu emulsiren, zur Herstellung der Weissbäder.

E. M. Dingler[2]) berichtet über grüne Farben auf Wolle mittelst Chromoxyd. Zur Erzeugung grüner Farben auf Wolle benutzt man einerseits Mischungen von Indigcarmin oder schwefelsaurem Indig mit gelben Farbstoffen, Gelbholz, Pikrinsäure, Curcuma, Wau, Quercitron; andrerseits erhält man dieselben mit Chromoxyd, und zwar demselben für sich allein oder in Verbindung mit den oben genannten blauen und gelben Pigmenten. Für erstere Methode der Chromgrünfärberei findet man in dem von Th. Grison im J. 1860 zu Rouen herausgegebenen Werke: „*Le Teinturier au 19. siècle en ce qui concerne les tissus où la laine est la substance textile prédominante*“ nachstehendes Verfahren: Man stellt in einem Bottich ein Bad an mit 100 Grm. Oxalsäure auf's Stück und doppeltchromsaurem Kali in mehr oder weniger grosser Quantität, je nachdem man eine mehr oder weniger dunkle Nüance erlangen will. Nachdem Alles gut aufgelöst ist, geht man mit den Zeugstücken ein, behandelt sie 35—40 Minuten bei 55 oder 60°, dann hebt man sie auf den Haspel, und nachdem sie gut abgetropft sind, nimmt man sie heraus und zieht sie zwei Mal nach der Breite aus. In diesem Zustande ist der Zeug gelb; man passirt

1) V. Kletzinsky, Mittheil. aus dem Gebiete der Chemie, Wien 1865 p. 32.

2) E. M. Dingler, Dingl. Journ. CLXXVI p. 309; Polyt. Centralbl. 1865 p. 869; Chem. Centralbl. 1865 p. 572.



ihn zum Grünfärben durch ein zweites Bad, welches 5 Kilogr. schwefligsaures Natron — oder an deren Stelle 10 Liter Schwefelsäure und 100 Grm. arsenige Säure — auf's Zeugstück von 11 Kilogr. Gewicht enthält. Man behandelt in diesem Bade das aus dem chromsauren Bade kommende Zeugstück, bis es vollkommen grünlich geworden ist. Wenn die erlangte Nüance nicht dunkel genug ist, so passirt man das Zeugstück zum zweiten Mal durch das Bad von chromsaurem Kali und auf gleiche Weise durch das Reduktionsbad. Die Nüancen, welche das grüne Chromoxyd giebt, sind nicht leicht und schön (*ne sont pas franches*), aber sehr haltbar. Wie aus letzterer Bemerkung Grison's hervorgeht und schon durch den auf dem Stoffe erzeugten Farbkörper — Chromoxyd — angezeigt ist, können auf diesem Wege niemals dunkle Nüancen, am allerwenigsten satte Töne mit blaugrüner Färbung hergestellt werden. Diese erhält man jedoch durch Auffärben der mit Chromoxyd imprägnirten Zeuge mit Gelbholz und Indigcarmin nach folgendem, der Redaktion des polytechn. Journals von einem tüchtigen Fachmann mitgetheilten, der Ausübung im grösseren Fabrikbetriebe entnommenen und nachhaltig bewährt gefundenen Verfahren. Für 50 Pfd. reine Wolle nimmt man: 1½ Pfd. doppeltchromsaures Kali, 6 Pfd. eisenfreien Alaun, 1 Pfd. Zinnsalz, 1 Pfd. Schwefelsäure. Hiermit lässt man die Wolle kochen und färbt sie den folgenden Tag auf einem reinen Bade mit 3 Pfd. Gelbholz, je nach der gewünschten Nüance mit 6—12 Pfd. Indigcarmin, und 4 Pfd. Kochsalz aus. Nachdem die Wolle hiermit zwei Stunden gekocht hat, ist sie fertig, und nachdem sie zuvor gespült ist, zur weiteren Fabrikation sofort zu verwenden. Durch Abänderung der Verhältnisse von Indigcarmin und Gelbholz hat man es natürlich in der Hand, jede gewünschte Nüance mit Hervorhebung der blauen oder gelben Schattirung zu erzielen. Auch über das Schwarzfärben wollener Zeuge macht Dingler[1]) Mittheilung; wir verweisen in dieser Hinsicht auf die Abhandlung.

Dullo[2]) giebt für Dunkel-Violett aus Blauholz und Anilinviolett folgende Vorschrift. Es sei, sagt er, eine den Färbern bekannte Thatsache, dass man mit Anilinviolett nicht dunkle Nüancen färben kann. Im Folgenden beabsichtigt er ein Verfahren anzugeben, auf Wolle sehr dunkle Nüancen mit Anilinviolett zu färben, ein Verfahren, das sehr billig ist und gute Resultate liefert. Man beizt die Wolle ziemlich stark mit Thonerdenatron und färbt sie dann in einer Abkochung von Blauholz. Die Wolle wird dann nicht blau, sondern violett, das aber einen Stich in's Graue hat und deshalb nicht schön aussieht; wenn

1) Dingl. Journ. CLXXIX p. 248.
2) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 11; Polyt. Centralbl. 1865 p. 681.

man aber hierauf Anilinviolett färbt, erhält man einen reinen, schönen Farbenton, der um so tiefer wird, je mehr Anilin man anwendet. Man kann die Färbung so vornehmen, dass man die gebeizte Wolle zuerst in Blauholz färbt und dann zu diesem Bad so viel in Spiritus gelöstes Anilinviolett hinzu thut, als nöthig ist, um die gewünschte Nüance zu erzielen; die Quantität des letzteren ist unter allen Umständen sehr gering. Man kann auch Schattirungen auf Wolle erzielen, wenn man die Beizen immer gleich stark anwendet, die Farbebäder aber um so schwächer, je heller die Schattirung sein soll. Wenn man die mit Thonerdenatron gebeizte Wolle mit Blauholz färbt und dann Fuchsin darauf färbt, erhält man braune Töne von sehr verschiedenen Nüancen, je nach der Stärke der Blauholzabkochung und der Menge des zugesetzten Fuchsin. Diese Farben sind lebhaft, feurig und so billig, dass sie grössere Anwendung verdienen. Abgesehen hiervon wird die Farbe des Blauholzes durch das Auffärben mit Anilin bei weitem ächter, als sie ohne Anilin für sich allein ist.

G. Leuchs[1]) untersuchte den Küpensatz. Die Meinungen über die Menge des Indig, der im Satz der nach bisheriger Art geführten Küpen verloren geht, sind sehr getheilt. Einige hielten den Verlust für sehr gering, da bei richtiger Führung, sowol bei kalten als warmen Küpen, nach und nach der im Satz gebliebene Indig doch gelöst und zum Färben geeignet werde; andere, gestützt auf die Beobachtung, dass eine unlösliche Verbindung, die zudem farblos und daher kaum erkennbar sei (von Indig und Aetzkalk oder schwefelsaurem Kalk), existire, hielten ihn für bedeutend. Indessen hat, wie es scheint, noch Niemand den als unbrauchbar beseitigten Satz auf seinen Indiggehalt untersucht. Der Verf. untersuchte daher einen als unbrauchbar beseitigten Satz und zwar:

α) Satz von einer *warmen Küpe* (Soda, Kleie, Waid, Krapp), der nach seiner Ansicht ausgefärbt war; von 2 Pfd. Indig hatte er 30 Pfd. Satz (mit Brühe) weggeschüttet.

β) Satz von einer *kalten Küpe* (Eisenvitriol, Kalk), aus der nach seiner Ansicht noch für einige Gulden hätte gefärbt werden können; von 35 Pfd. Indig hatte er ungefähr 1600 Pfd. Satz weggeschüttet, $^{1}/_{3}$ des Raumes der etwa 4000 Pfd. haltenden Küpe.

Der Satz der warmen Küpe war bläulichschwarz, sehr wässerig und gab bei 100° C. getrocknet 25 Proc. Rückstand, enthielt demnach 75 Proc. Wasser. Der Satz der kalten Küpe war mattgrün und

1) G. Leuchs, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 396; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 714; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1592; Polyt. Notizblatt 1865 p. 273.



enthielt nur wenig Wasser. Sein spec. Gew. war 1,25. Verf. befreite den Satz durch Behandeln mit Salzsäure von allen in dieser löslichen Stoffen (Kalk, kohlensaurem Kalk, Eisenoxyd, kohlensaurem Kali oder Natron), süsste ihn wiederholt mit Wasser aus und löste dann den in ihm enthaltenen Indig mittelst Aetzkalilauge und Reduktionsmitteln. Diese Behandlung wurde so lange wiederholt, als sich noch Indig löste. Die kalischen Lösungen wurden zusammengegossen und so lange mit Luft geschüttelt, bis alles Indigweiss in Blau übergeführt war, dann das Kali mit Salzsäure gesättigt und der Indig auf einem Filter gesammelt. Der zurückbleibende Satz hatte eine schwach bräunliche Färbung und wurde durch Trocknen an der Luft weder grünlich noch blau, enthielt daher keinen Indig mehr. Den auf dem Filtrum erhaltenen Indig prüfte er auf seinen Gehalt an reinem Indigblau. Zur Untersuchung wurden 200,00 Grm. Satz verwendet. Es ergab der Satz der warmen Küpe 0,418 Grm. reines Indigblau, entsprechend 0,936 Grm. Indig erster Qualität oder 1,254 Grm. einer guten Mittelsorte. Im Satz waren daher 0,468 Proc. erster oder 0,627 Proc. zweiter Qualität Indig, und da auf 2 Pfd. Indig 30 Pfd. Satz weggeschüttet wurden und dieser 0,140 Pfd. erster oder 0,188 Pfd. zweiter Qualität Indig enthält, so gehen von 100 Pfd. auf der warmen Küpe verfärbtem Indig 7 Proc. erster oder 9$^1/_2$ Proc. zweiter Qualität im Satz verloren. Der Satz der kalten Küpe ergab einen Gehalt von 0,1638 Grm. Indigblau, entsprechend 0,362 Grm. erster oder 0,49 Grm. zweiter Qualität Indig. Der Satz enthielt demnach 0,181 Proc. erster oder 0,245 Proc. zweiter Qualität Indig, und da auf 35 Pfd. Indig 1600 Pfd. Satz weggeschüttet wurden, der demnach 2,896 Pfd. ersten oder 3,92 Pfd. gewöhnlichen Indig enthielt, so gingen in der kalten Küpe von 100 Pfd. verfärbtem Indig 8,28 Proc. bester oder 11,2 Proc. Mittelsorte Indig verloren. Eine Färberei, die für 100,000 fl. Indig verfärbt, verliert demnach für ungefähr 10,000 fl. im Satz der warmen Küpe und für 11,000 fl. im Satz der kalten Küpe, und diese Verluste entstehen nicht durch unachtsame Führung oder Zufälligkeiten: sie sind in der gebräuchlichen Färbart selbst begründet, in der Menge des Satzes und den schädlichen Stoffen, die er enthält (Gyps, Eisenoxydul, Schleim etc.). Bei dem auf 15 Mill. Pfd. berechneten Indigverbrauch ist dies ein jährlicher Verlust von 10 bis 12 Mill. fl. Möglich ist übrigens, dass in Färbereien, wo die Küpe nicht mit gleicher Sorgfalt geführt wird, wie in der, von welcher der mir zur Untersuchung übergebene Satz herrührt, noch grösserer Verlust an Indig stattfindet, in anderen geringerer.

In der Albuminfabrik von Johann Rohlik in Pesth wird Albumin aus Blut dargestellt, indem man nach einer Mittheilung von

H. Hirzel[1]) letzteres theils als geschöpftes, theils als gerührtes verarbeitet und nach verschiedenen nicht näher bezeichneten Manipulationen in flachen Gefässen in ca. 24 Stunden bei 40—50° C. getrocknet wird. 1 Ctr. Blutalbumin erfordert ca. 3000 Pfd. Blut und werden von der Fabrik monatlich 40 bis 50 Ctr. Albumin geliefert, eine erste Sorte zu 60 fl. per Ctr. Wien. und eine zweite zu 30 fl. Die erste Sorte ist sehr hell, durchscheinend, in kaltem Wasser vollständig löslich und vorzugsweise für Zeugdruckereien bestimmt, wo man allerdings dem Eieralbumin noch immer den Vorzug giebt. Doch ist wol zu erwarten, dass es gelingen wird, aus dem Blut ein den Anforderungen vollständig entsprechendes Albumin darzustellen, eine Aufgabe, die bei dem enormen Verbrauche der Druckereien an Hühnereiweiss von Wichtigkeit ist. Zur Darstellung von 1 Ctr. Eieralbumin, welches die Rohlik'sche Fabrik zu 200 fl. per Wien. Centner liefert, sind 16,200 Eier nothwendig. Das Weisse der Eier wird mit $^1/_8$ seines Volums Wasser zusammen geschlagen bis es schaumig wird, die Flüssigkeit, nachdem sich der Schaum verzogen hat, durch einen wollenen Beutel filtrirt und das Filtrat in flachen Wannen in einem warmen Luftstrome bei 30° C. abgedampft. Die zweite Sorte Blutalbumin der Rohlik'schen Fabrik, etwas dunkler als die erste, in Wasser jedoch gut lösbar, ist ausschliesslich für Zuckerraffinerien bestimmt. Bekanntlich hat man früher fast allgemein frisches, durch Rühren vom Faserstoff befreites Blut als Klärungs- und Reinigungsmittel für Zucker benutzt, wobei man häufig Gefahr läuft, den Zweck nicht vollständig zu erreichen; das getrocknete Blutalbumin gewährt grössere Sicherheit und Gleichmässigkeit in der Wirkung, kann beliebig lange aufbewahrt werden ohne zu verderben, und wirkt schon in so geringer Menge, dass seine Anwendung kaum grössere Kosten beansprucht.

D. Monnier[2]) beschreibt eine Methode der Prüfung des Albumins für den Zeugdruck. Nach dem Genannten kommt das Albumin in drei verschiedenen Modifikationen vor: als ein in Wasser lösliches und durch Wärme coagulirendes, und als ein in Wasser lösliches und durch Wärme nicht mehr coagulirendes Albumin, die dritte Modification ist das coagulirte. Das in Wasser lösliche und durch Wärme nicht gerinnbare Albumin beobachtete Verf. an verschiedenen Eiweissproben. Eine derselben liess er 2 Stunden in einem Bade von siedendem Wasser und beobachtete, dass sie alsdann noch vollständig in kaltem Wasser löslich war, ja als die Lösung eingedampft worden,

---

1) Deutsche Industriezeit. 1865 Nr. 2; Dingl. Journ. CLXXVI p. 80; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 185; Polyt. Centralbl. 1865 p. 416.

2) D. Monnier, Deutsche Industriezeit. 1864 p. 323; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 IV p. 237.

blieb sie noch in Wasser löslich und erschien nicht coagulirt. Würden nun Farben mit solchem Eiweis auf Zeugen fixirt, so ist einleuchtend, dass sie nur von zweifelhafter Festigkeit wären, im günstigsten Falle von der Art wie sie eine Emulsion von Gummi arabicum liefern würde. Zur Bestimmung dieser drei Modificationen des Albumins, von welchen jedoch nur die Bestimmung der ersteren für den Fabrikanten von Wichtigkeit ist, benutzt der Verf. das Verhalten einer alkalischen Albuminlösung zu einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Bringt man nämlich zu einer durch Aetzkali alkalisch gemachten Albuminlösung eine verdünnte Lösung des Kupfersalzes, so entsteht ein Kupferoxyd-Kali-Albuminat von violetter Farbe. Filtrirt man die Lösung des Doppelalbuminats von dem ausgeschiedenen Kupferoxydhydrat ab und fügt dem Filtrate etwas verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, so gerinnt das Eiweiss, während das Kupferoxyd in Lösung bleibt. Wird nun letzteres z. B. mittelst Jods und unterschwefligsauren Natrons bestimmt, so entspricht die gefundene Menge Kupfer dem angewandten Albumin. Um nun das käufliche Albumin zu prüfen löst der Verf. davon 4 bis 5 Grm., nachdem es über Chlorcalcium getrocknet worden, in 100 Kubikcentim. Wasser, filtrirt nach 24 Stunden von dem beigemengten geronnenen Eiweisse ab und bestimmt in 10 bis 30 Kubikcentim. des auf obige Art mit Kupfervitriollösung u. s. w. behandelten Filtrates das Kupfer. Zur weiteren Prüfung der Gerinnbarkeit werden dann nochmals 4 bis 5 Grm. des Albumins abgewogen, auf 100° C. erhitzt, mit Wasser zusammengebracht und filtrirt. Ist das Eiweiss vollständig gerinnbar, so wird sich jetzt nichts lösen, im anderen Falle kann aber die in Lösung gegangene Menge auf oben erwähnte Weise ermittelt werden. Zieht man nun die durch den zweiten Versuch gefundene Menge von der in dem ersten enthaltenen Menge ab, so repräsentirt die Differenz die für die Fabrikation wirklich brauchbare Menge Albumin.

Als ein für die Technik hinreichend genaues Verfahren zur Albuminbestimmung empfiehlt Verf. noch folgendes: Zwei gleiche Gewichtsmengen Albumin, wovon die eine ganz reines, die andere das zu prüfende darstellt, werden in gleichen Maasstheilen Wasser gelöst, mit Aetzkali u. s. w. behandelt und dann auf gleiches Volum gebracht. Die Lösungen prüft man dann auf ihre Intensität mittelst des Colorimeters von Collardeau[1]). Mit dem käuflichen Albumin ist noch ein zweiter Versuch anzustellen, wobei dasselbe nach dem Pulvern erst auf 100° C. zu erhitzen ist. Man findet durch ihn den in der Druckerei nicht brauchbaren in Lösung übergegangenen Antheil, dessen Menge,

1) Oder des Chromometers von Alex. Müller. D. Red.

wie oben angegeben, von der durch den ersten Versuch gefundenen Menge abzuziehen ist.

Papierfabrikation.

Heinrich Völter[1]) hat eine Broschüre über die Fabrikation von Papierstoff aus Holz veröffentlicht, aus welcher in verschiedenen technischen Zeitschriften Auszüge erschienen sind, auf welche hiermit verwiesen sei.

Vandevière und Müller[2]) stellen (nach einem belgischen Patente) Papierstoff aus Coniferennadeln und Moos dar. Ueber Maispapier macht Wiesner[3]) Mittheilungen. Zur Darstellung von Papier aus Stroh nahmen Tait, Holbrook und Taton[4]) (ein belgisches) Patent; das Verfahren läuft im wesentlichen auf die succesive Behandlung des geschnittenen Strohes mit Natronlauge, Mineralsäure und Chlorkalklösung hinaus. Es wird von neuem das Espartogras[5]) als Lumpensurrogat[6]) empfohlen.

Orioli, Frédet und Matussière[7]) suchen (nach einem englischen Patent) das Holz für die Papierfabrikation dadurch vorzubereiten, dass sie dasselbe mit einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure behandeln, wodurch „die Farbstoffe in Pikrinsäure und Chlorverbindungen übergehen“ die dann durch Waschen mit Wasser und durch Chlor entfernt werden.

M. Behrend[8]) beleuchtet in einem ausführlichen Aufsatz die Vorschläge zur Einführung des Chlorzinkes beim Bleichen und Leimen, welches früher von Varrentrapp[9]) und neuerdings von Rostaing empfohlen worden war, und kommt zu dem Schlusse, dass vom ökonomischen Standpunkte aus das Zinksalz bei weitem dem Alaun und der schwefelsauren Thonerde nachstehe. (Das Chlormagnesium, welches von mir zu Versuchen zu obigen Zwecken vorgeschlagen

---

1) Rudel's Centralbl. für Papierfabrikation 1865 p. 149; Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1865 p. 654; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 353; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 494; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1233.

2) Vandevière und Müller, Centralbl. für Papierfabrikation 1865 Nr. 1 p. 7.

3) Wiesner, Dingl. Journ. CLXXV p. 225.

4) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 348.

5) Jahresbericht 1863 p. 628.

6) Dingl. Journ. CLXXVIII p. 398; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 465.

7) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 348.

8) M. Behrend, Centralbl. für Papierfabrikation 1865 Nr. 4 und 5 p. 25 und 33.

9) Jahresbericht 1860 p. 521.

wurde[1]), ist von dem Verf. unberücksichtigt geblieben, und doch verdient es alle Beachtung, namentlich für Fabriken die nicht zu weit entfernt von Stassfurt liegen. Auch das von Claussen zum Zersetzen des Chlorkalkes vorgeschlagene Bittersalz ist durch den weit wohlfeileren Kieserit zu ersetzen. W.) C. S. Rostaing[2]) bleibt in einer „Erwiderung" auf seiner Behauptung stehen, dass die Anwendung des „galvanischen" Chlorzinkes die billigste Bleichmethode für Halbstoff sei.

V. Kletzinsky[3]) hebt hervor, dass eine Lösung des Botanybaiharzes (von *Xanthorrhoea hastilis*) in Soda- oder Natronlauge zum Leimen feinerer Papiersorten Anwendung finden könne, welchen sie Geruch (rosenähnlich), gelbe Nüance und grosse Zähigkeit verleihe.

W. Weatherly[4]) construirte eine Maschine zum Leimen des Papieres, welche den Zweck hat, das Papier einseitig zu leimen, ehe es in den gewöhnlichen Leimtrog eingetaucht wird, und dabei die Spannung desselben aufzuheben und Verschiebungen zu verhindern.

Dullo[5]) sucht die weisse Farbe des Papierstoffes, die durch Bleichen mit schwefliger Säure und Chlor nicht vollständig erzielt werden könne, dadurch herzustellen, dass er die Papierfaser mit Barytweiss weiss färbt. Zu dem Ende löst man in dem wässerigen Papierbrei eine hinreichende Menge Alaun, und sobald dieses geschehen ist, fügt man so viel von einer Auflösung von Chlorbarium hinzu, dass alle Schwefelsäure des Alauns als Barytweiss ausgeschieden wird, welches letztere auf der Faser haftet und dieselbe weiss färbt. Man könnte zu dem Zweck statt des Alauns reine Schwefelsäure verwenden und würde den Zweck dadurch billiger erreichen, indessen doch nur scheinbar; denn der Alaun wirkt zugleich als Beizmittel[6]), und bei Anwendung desselben haftet das Permanentweiss besser auf der Faser, als wenn man nur Schwefelsäure verwendet. Die Verhältnisse, welche man anzuwenden hat, sind folgende: Man nimmt auf $3^1/_2$ Gewichtstheile Alaun 1 Gewichtstheil Chlorbarium, wobei man vollständige Zersetzung

---

1) Jahresbericht 1861 p. 620.

2) C. S. Rostaing, Centralbl. für Papierfabrikation 1865 Nr. 7 p. 54.

3) V. Kletzinsky, Mittheil. aus dem Gebiete der Chemie, Wien 1865 p. 41.

4) W. Weatherly, Technologiste 1866 Janvier p. 199; Polyt. Centralblatt 1866 p. 322.

5) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 1; Polyt. Centralblatt 1865 p. 283; Polyt. Notizbl. 1865 p. 180.

6) In welcher Weise der Alaun als *Beizmittel* wirken soll, ist nicht klar. Aus der Thonerde des Alauns bildet sich eben Chloraluminium, welches in Lösung bleibt; der Alaun wird somit durch Glaubersalz — wie es Varrentrapp (p. 671) vorgeschlagen — zu ersetzen sein. D. Red.

erhält, und kann, um die sich bildende Salzsäure zu neutralisiren, noch $^1/_8$ vom Gewichte des angewendeten Chlorbariums an gebranntem und mit Wasser gelöschtem Kalk hinzu thun. Wie viel Alaun, respective Chlorbarium, auf eine bestimmte Menge Fasern zu verwenden ist, um eine genügende Färbung hervorzubringen, lässt sich im allgemeinen nicht bestimmen; der Versuch, welcher mit den verschiedenen Sorten der Fasern angestellt werden muss, kann darüber allein entscheiden; im allgemeinen kann nur so viel gesagt werden, dass die Färbung in vielen Fällen eine annähernde Farblosigkeit bewirken wird, in denen durch Chlor derselbe Grad der Farblosigkeit nur mit mehr Kosten erreicht werden kann.

F. Varrentrapp[1]) hat eine Abhandlung über Lumpensurrogate[2]) veröffentlicht, die wir im Auszuge mittheilen. Trotz aller Vorschläge, sagt der Verf., sei es noch nicht gelungen, irgend einen Ersatz für die Lumpen zu finden, wenn auch verschiedene Substanzen angewendet werden, um das Gewicht des aus Lumpen gefertigten Papieres zu vermehren. Mit dem Strohe sei kein nennenswerther Erfolg erreicht; da die Strohfaser sehr wenig Zähigkeit besitzt, so giebt sie nicht einmal im ungebleichten Zustande ein brauchbares Packpapier für sich allein; sobald dieselbe aber von ihrer durch Kieselerde erzeugten Härte befreit und gebleicht worden, so sind die Kosten so hoch, dass man mit Lumpen aus Baumwolle und Leinen billiger arbeitet. Ueber das Maispapier sagt der Verf.: „Abgesehen davon, dass es schwierig erscheint, eine wirklich in's Gewicht fallende Menge Maisstroh zu beschaffen, darf man nur die von der Oesterr. Fabrik ausgegebenen Papierproben betrachten, um sich zu überzeugen, dass ein wirklicher Ersatz der Lumpen auch hier nicht geboten wird. Das sogenannte Maispapier ist fast durchsichtig, gelblich, man kann sagen, es gleicht weit eher Pergament oder einer mit trüber Leimlösung gefertigten Platte als Papier. Weder als Druck- noch als Schreibpapier wird es in diesem Zustande Beifall finden.“ Der Verwendung von Pflanzenstoffen, wie Jute etc., steht vor Allem entgegen, dass die Reinigung der Pflanzensubstanz meist mehr kosten wird als geeignete Lumpen; ist die unversehrte Faser auch zu gleichen Preisen wie die abgenutzten Lumpen zu haben, so erfordert sie doch mehr Kraft beim Mahlen, mehr Chlor zum Bleichen und liefert trotzdem Papiere, die zu hart und durchsichtig für den Druck sind. Die beim Zersägen der Baumstämme in Breter abfallenden grossen Mengen Sägespäne hat

1) F. Varrentrapp, Mittheil. des Gewerbevereins für das Herzogthum Braunschweig 1864 p. 17; Dingl. Journ. CLXXV p. 106; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 194.

2) Jahresbericht 1861 p. 604.

man auf verschiedene Weise zur Papierfabrikation zu verwenden gesucht. Das Tannenholzzeug lässt sich ökonomisch nicht bleichen, weil, um ein genügendes Resultat zu erreichen, alle Harztheile durch Auskochen mit Soda zuvor entfernt sein müssen und dennoch sehr viel Chlor erforderlich bleibt. Die Späne von Erlen, Pappeln etc. bleichen sich auch schwer und sind massenweise nicht zu haben. Ein noch grösserer Uebelstand bei Benutzung der Sägespäne ist aber der, dass dabei die sogen. Spiegel nicht in zerfaserter Form, sondern als dünne Blättchen abgerissen werden. Diese Blättchen zertheilen sich weder beim Kochen und Bleichen, noch beim Mahlen auf dem Steine oder im Holländer genügend und ertheilen dem mit diesem Stoffe versetzten Papiere das Ansehen, als sei es ganz voll Schewe. Man hat daher das Holz zermahlen, in Fasern zerschliffen, indem man es gegen rasch umlaufende Schleifsteine unter fortwährendem Wasserzuflusse andrückte. Für geringere Papiersorten lässt sich vom Bleichen absehen, zumal auch dieses Material nicht für sich allein, sondern nur mit Lumpenstoff gemischt benutzbar ist. Die Sortirung macht aber auch hier viel Schwierigkeit; mehr als 20 Proc. Holzzeug lassen sich dem Papiere nicht gut zusetzen, da es sonst lappig wird. Einzelne Papierfabrikanten werden ohne Zweifel bei der Anwendung des Holzzeuges ihre Rechnung finden, dass dies aber allgemein der Fall sei, bezweifelt der Verf. Da der Holzstoff in feuchtem Zustande (mit ca. 60—80 Proc. Wasser) verkauft wird und der Papierfabrikant den Lumpenstoff nicht wiegt, sondern misst, so ist in der currenten Fabrikation keine Kontrole vorhanden, um die Frage zu beantworten, wie viel trockener Holzstoff zu einer bestimmten Menge trockenen Lumpenstoff gesetzt worden, und ohne genaue Beantwortung dieser Frage ist natürlich der Werth, den man dem Holzstoffe zuschreibt, ein willkürlicher.

Da man einen genügenden Ersatz für die Lumpen in der Papierfabrikation an Faserstoffen bisher nicht gefunden, so hat man unorganische Surrogate zuzusetzen gesucht, um das Gewicht zu vermehren. Da diese bedeutend billiger als Lumpen, sehr fein und weiss sein müssen, so ist die Auswahl eine sehr beschränkte; am besten hat bis jetzt der reine weisse Thon entsprochen, der nicht nachtheilig auf die Faser wirkt, weder die Harzseife, noch den Alaun, noch den daraus gefällten Leim verändert, weder chemisch noch mechanisch auf die Metalltheile der Maschine zerstörend einwirkt, höchstens die Filze etwas verschmiert, auch auf die zum Theil sehr empfindlichen Chemikalien, durch welche den Papieren eine röthliche und bläuliche Färbung ertheilt wird, keinen Einfluss äussert. Das Papier gewinnt dadurch freilich nicht an Festigkeit und Zähigkeit, aber wenn nicht mehr als 15 Proc. Zusatz im Papiere bleiben, ist der Nachtheil nicht gross, das Papier wird minder durchscheinend und saugt die Druckfarbe gut an;

Papier mit mässigem Thonzusatze nutzt gute harte Lettern und Stereotypen nicht viel mehr ab als gewöhnliches; feine Holzstöcke darauf zu drucken ist, weil doch zuweilen einzelne Sandkörner vorkommen werden, nicht räthlich, für Kupferdruck ist es zu verwerfen und auch beim Druck von besseren Lithographien, namentlich wenn grössere Auflagen nöthig sind, sollten Papiere vermieden werden, welche beim Verbrennen viel Asche hinterlassen. Nach vielen Proben fand man übrigens von dem der Masse zugesetzten Thone selten die Hälfte, oft nur ein Drittel im Papiere wieder; die zurückbleibende Menge hängt natürlich ebenso gut von der verschiedenen Qualität des Thones ab, wie von der Beschaffenheit des Ganzstoffes und der Menge Wasser, mit der man gerade arbeitet. Der Anwendung von gebranntem und gepulverten Gyps[1]) steht entgegen, dass derselbe in seinem 400fachen Gewichte Wasser löslich ist und dass der Papierstoff mit so viel Wasser verarbeitet wird, dass selbst ein Zusatz von 15—20 Proc. des trockenen Papierstoffes an Gyps vollständig aufgelöst wird; alle Unreinigkeiten, wie Eisenoxyd und die vom Brennen herrührenden Staub-, Asche-, Kohle- und Russtheilchen bleiben ungelöst und gelangen wenigstens zum Theil in das Papier; es wäre dies nur zu vermeiden, wenn der Gyps in geschlossenen Gefässen gebrannt würde. Der zweite Nachtheil besteht darin, dass die gebildete Gypslösung in den Filzen auftrocknet und aus diesen durch Waschen und Walken sehr schwer zu entfernen ist; auch rosten die Walzen etwas leichter durch Gypswasser als in reinem Wasser. Während der natürliche schwefelsaure Baryt nie ernstlich in Anwendung gekommen ist, weil man durch Pulverisiren von Mineralien nie ein wirklich unfühlbares Pulver darstellen kann, ist der künstliche, das sogen. Permanentweiss[2]), zu theuer, als dass man den Verlust von ca. 30—40 Proc. tragen könnte, der durch Abfliessen mit dem Wasser etc. entsteht. Um diese prachtvoll weisse, gut deckende, äusserst zarte Substanz vollständig auf der Papierfaser zu fixiren, so dass fast gar nichts mit dem Wasser weggeschwemmt wird, empfiehlt es sich, in den chemischen Fabriken zu ca. 4 Thlr. pro Ctr. käufliches, geschmolzenes, wasserfreies Chlorbarium in ca. seiner 3fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst im Holländer, nachdem das Ganzzeug fertig gemahlen, zuzusetzen und zwar ca. 10—15 Pfd. geschmolzenes Chlorbarium pro 100 Pfd. trockene Lumpenfaser, etwa 5 Minuten lang durchschlagen zu lassen und durch eisenfreies Glaubersalz schwefelsauren Baryt aus dem Chlorbarium zu fällen. So kostet der schwefelsaure Baryt im Papier pro Ctr. 5—6 Thlr., man findet

---

1) Vergl. Varrentrapp's frühere Mittheilung über die mineralischen Lumpensurrogate, speciell den Gyps, Jahresbericht 1862 p. 622.

2) Jahresbericht 1861 p. 608.

aber auch fast allen Baryt im Papier wieder, weil er als ein Niederschlag in und auf die Faser gefällt ausgeschieden wurde. Die damit versetzten Papiere ziehen die Druckerschwärze weit stärker an als die ohne Barytzusatz aus demselben Stoffe gefertigten, das Papier erscheint viel weisser, ist durchsichtiger, nicht lappig, wenn nicht über 15 Proc. Baryt einverleibt wurde, und zeigt einen angenehmen festen Griff, wenn der Stoff von richtiger Qualität und richtig gemahlen war; für ganz geringe Papiere wird der Kaolin sich besser stellen und seinen Platz behaupten, für feine aber wird der Baryt selbst bei dem hohen Preise von 6 Thlr. pro Ctr. nicht zu theuer erscheinen, da die besseren Lumpen roh schon wenigstens 4—5 Thlr. kosten, viel Mahl- und Bleichkosten erfordern und Abgang erleiden. Für Kupfer- und Steindruck ist das Barytpapier zwar nicht zu empfehlen, bei dem Drucken selbst der feinsten Holzschnitte aber hat ein Nachtheil nicht beobachtet werden können.

Von dem Siebrecht'schen Holzschleifapparat, welcher im Jahresberichte [1]) wiederholt erwähnt wurde, geben wir nun nach dem „Neuen Gewerbebl. für Kurhessen" [2]) eine genaue Beschreibung. Der Apparat ist bekanntlich dadurch charakterisirt, dass er zum Anpressen der Holzklötze gegen den sich drehenden Mühlstein nur Wasserdruck benutzt und dabei von den Armstrong'schen Accumulatoren Anwendung macht. Fig. 33 stellt die Schleifmaschine nebst Accumulator und Injections-Pumpwerk im Vertikaldurchschnitte dar und Fig. 34 den Grundriss, letzterer so genommen, wie es das Verständniss wünschenswerth macht. Gleiche Theile sind in beiden Figuren mit denselben Buchstaben bezeichnet. Auf einem entsprechend hergerichteten Quaderfundamente *A* liegt eine gusseiserne Platte *B*, auf welcher vier vertikal stehende Säulen *C* befestigt, die oben mit den Gebäulichkeiten *D* gehörig verbunden sind. Zur Aufnahme des obern Lagers für die stehende Welle *E* sind die vier Säulen *C C* durch eine Traverse *F* miteinander vereinigt, während die Welle *E* selbst mit dem Stein *G* durch grosse eiserne Scheiben und durchgehende Schraubenbolzen fest und überhaupt so verbunden ist, wie es Fig. 33 ohne Weiteres erkennen lässt. Durch die vier quadratischen Oeffnungen *a a a a* in der untern Hälfte des Grundrisses sind im innern Ringe vier der Holzklötze angedeutet, wovon überhaupt 8 (ohne zu rotiren) um den Stein herum symmetrisch vertheilt sind. Da nun beim Arbeiten mit der Maschine immer gleichzeitig zwei diametral gegenüberliegende Holzklötze in radialer Richtung angepresst, so wird jeder nachtheilige

1) Jahresbericht 1863 p. 633; 1864 p. 589.

2) Neue Gewerbebl. für Kurhessen 1865 Nr. 32 p. 525; Rudel's Centralbl. für Papierfabrikation 1865 p. 27.

Seitendruck auf die Drehaxe E des Steines vermieden. Ausser den Vortheilen von den vertikalen um eine horizontale Axe laufenden Steinen

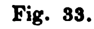


Fig. 33.

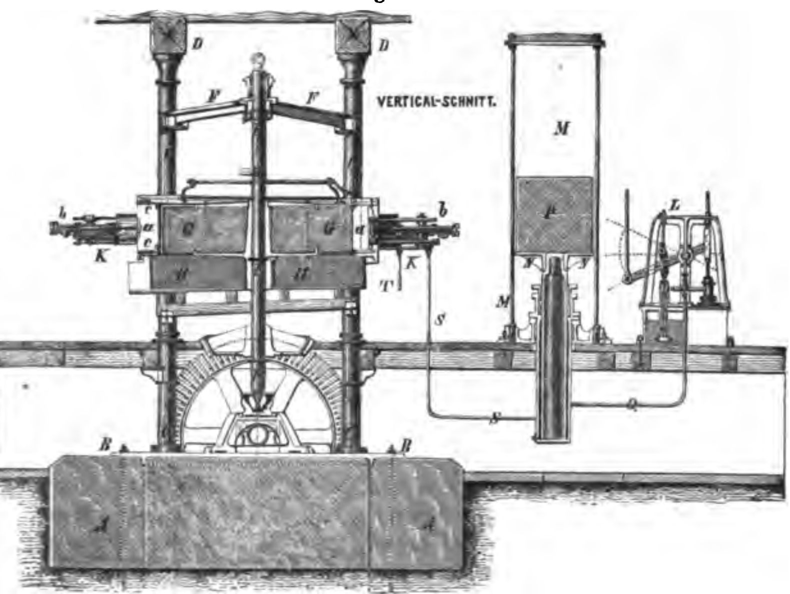
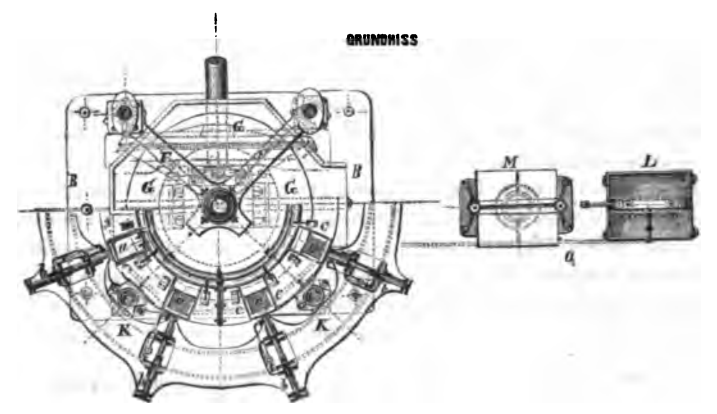


Fig. 34.



wird hierbei noch erreicht, dass der vom ersten Klotze abgerissene Stoff immer einige Zeit gewinnt, durch sein Gewicht (vermöge der Schwerkraftwirkung) und durch aus kleinen Schlitzen eingespritztes

Wasser in den Kasten *H* zu fallen, während bei den vertikal laufenden Steinen der abgeschliffene Stoff von einem Klotze zum andern mit fortgerissen, weiter zerkleinert und dadurch so verfeinert wird, dass ein grosser Theil mit dem Schleifwasser fortgeht. Die Kolben *b b*, welche im eisernen Ringe *k k* angebracht sind, drücken die in den Kästen *c c* befindlichen Holzklötze *a* gegen den sich umdrehenden horizontalen Stein *G*. Erzeugt wird der erforderliche Druck dadurch, dass eine wie bei hydraulischen Pressen übliche Injections-Pumpe *L* Wasser durch ein Rohr *Q* in einen Accumulator *M* treibt (d. h. in eine hydraulische Presse drückt, deren Kopfplatte *A* mit besonders aufgebrachten Gewichten *P* belastet ist), von welchem aus mittelst eines zweiten Rohres *S* die Cylinder *b* der acht Arbeitskolben gespeisst werden können. Jeder einzelne Kolben *b* ist durch einen Hahn vom Accumulator abzusperren, welcher Hahn gleichzeitig so angeordnet ist, dass der Vor- und Rückgang der Kolben *b* veranlasst werden kann. Die beim Schleifen entstehenden Vibrationen haben keine andere Abnutzung zur Folge, als dass von Zeit zu Zeit die Kolbenliderungen erneuert werden müssen, ausserdem ist es möglich, den Druck bis auf einige Loth pro Quadratzoll zu reduciren oder beliebig zu erhöhen, je nachdem es das Holz erfordert.

S. Schapringer[1]) giebt ein Mittel zum Erkennen von Holzstoff im Druckpapier an. Nach Runge wird Fichtenholz von den Salzen des Anilins gelb gefärbt; nach dem Verf. das Holz der Tanne, Roth- und Weissbuche, Linde, Pappel, Weissbirke, Erle und des Ahorns, sowie der holzige Theil des Hanf- und Flachsstengels; in geringerem Maasse Roggenstroh, Kokosfaser; nicht dagegen eine Flachs-, Hanf- und Baumwollenfaser. Dieser gelb färbende Stoff lässt sich weder durch Wasser, noch durch heisse verdünnte Säure, ätzende und kohlensaure Alkalien entfernen; es gehört eine lang andauernde und sehr energische Einwirkung der oxydirenden Agentien dazu, um ihn zu zerstören, eine Einwirkung, bei welcher die Pflanzenfaser selbst angegriffen und zerstört wird. Um obige Probe auszuführen, giesst man 2 Tropfen käufliches Anilin in eine Probirröhre, setzt etwas Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure zu und erwärmt. In diese heisse saure Lösung lässt man ein Schnitzel des zu untersuchenden Papiers fallen. Bei Gegenwart von Holzstoff tritt sofort eine mehr oder weniger intensiv citronengelbe Färbung auf. Eine Betrachtung des so gefärbten Papiers mit der Loupe zeigt die gelben

1) S. Schapringer, Wochenschrift der niederösterreich. Gewerbevereins 1865 Nr. 15 p. 325; Dingl. Journ. CLXXVI p. 166; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 249; Neue Gewerbebl. für Kurhessen 1865 p. 612; Polyt. Notizbl. 1865 p. 167; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1223; Chem. Centralbl. 1865 p. 623.

Holzstückchen mehr oder weniger zerstreut in der weissen, nur wenig gefärbten Masse. Eine Täuschung könnte nur durch die Anwesenheit der holzigen Theile des Flachs- oder Hanfstengels veranlasst werden, was aber nur bei solchen Papieren betrachtet zu werden braucht, bei denen man sogenanntes Werg (Stricke, Bindfaden, Fischnetze, grobe Packleinwand) mit verwendet. Indess wäre in diesem Falle die Quantität der Holzfasern zu gering, im Verhältniss zu dem absichtlich mit Holzmasse versetzten Papiere. M. Behrend[1]) bestätigt die Wirkung des schwefelsauren Anilins, empfiehlt jedoch ein noch einfacheres Mittel, welches darin besteht, das auf Holzstoff zu untersuchende Papier mit einigen Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure von 36°B. zu befeuchten. Die Holzfasern werden durch die Salpetersäure intensiv braun gefärbt. Beim Erwärmen der befeuchteten Stelle tritt die Erscheinung noch schneller und deutlicher hervor. Die Färbung durch Salpetersäure ist übrigens noch besser wahrnehmbar als jene durch Anilinsulfat.

C. Brandegger[2]) beschreibt das Verleimen des Pergamentpapiers. Mancher Verwendung des Pergamentpapiers, besonders für Buchbinder- und Cartonnage-Arbeiten, Umhüllungen zu überseeischen Waarenversendungen und für vielerlei andere technische Zwecke stand der Uebelstand entgegen, dass es auf andere Stoffe, wie Holz, Pappe u. s. w., aufgeleimt, sich leicht wieder loslösen liess, und auf sich selbst verleimt gar nicht halten wollte. Verschiedene Zusammensetzungen von Klebmitteln ergaben alle kein befriedigendes Resultat, bis Verf. durch den Orgelbauer Ebermayer, welcher Pergamentpapier als Ersatz für Leder anwenden wollte, aufmerksam gemacht wurde, dass dem erwähnten Uebelstande vollständig begegnet wird, wenn man das Pergamentpapier auf der Seite, auf welcher es verleimt werden soll, zuerst mit Alkohol oder starkem Branntwein erweicht und dann noch feucht auf das mit starkem Leim überstrichene Material auflegt und mit dem Falzbein gehörig verstreicht. Soll das Pergamentpapier aber mit sich selbst verbunden werden, so behandelt man beide sich berührende Flächen in dieser Weise. Ein so aufgeleimtes Stück Pergamentpapier zerreisst eher, als dass es sich an der Verbindungsstelle loslösen liesse. — Ferner macht der Verf. Mittheilungen über ein verbessertes Pergamentpapier (Membranoïd), welches zu Werthpapieren, Banknoten, zu künstlichen Wurstdärmen u. s. w.

---

1) M. Behrend, Centralblatt für Papierfabrikation 1865 Nr. 9 p. 68.

2) C. Brandegger, Dingl. Journ. CLXXV p. 86; Monit. scientif. 1866 p. 136; Polyt. Centralbl. 1865 p. 492 und 891; Polyt. Notizbl. 1865 p. 73 und 97; Centralblatt für Papierfabrikation 1865 p. 21; Fürther Gewerbezeit. 1865 p. 63; Chem. Centralbl. 1865 p. 831.

Anwendung finden könne. — Farbiges Pergamentpapier[1]) stellt man durch Färben des ungefärbten Pergamentpapiers mit Anilinfarben dar.

Alaun in feuerfesten Schränken. Der Fabrikant feuerfester Schränke, Friedr. Wiese in Wien, hatte sich vor einiger Zeit ein neues Mittel zur Vermehrung der Sicherheit feuerfester Schränke bei Feuersbrünsten patentiren lassen, über dessen Wirksamkeit Kessels in Prag, sowie Karmarsch in Hannover Gutachten abgaben. Letztere führten zu einem lebhaften Annoncenkrieg in Oestr. Zeitgn. zwischen Fr. Wiese und F. Wertheim & Co. in Wien, wodurch Karmarsch[2]) zu einer Besprechung des Gegenstandes veranlasst wurde. Die fragliche Substanz ist Kalialaun in zerstossenen Krystallen, durch den nach Eintritt einer gewissen Temperatur im Schranke die Wärme für einige Zeit stabil gehalten werden soll, indem der Alaun seinen beträchtlichen Gehalt an Krystallwasser in der Wärme allmälig abgiebt und dadurch eine erhebliche Menge Wärme bindet. Von Schröder war nun behauptet worden, bei der Erhitzung des Alauns werde Schwefelsäure entwickelt, die schädlich auf die Papiere im Schranke wirken würde. Aus den Versuchen von Kraut in Hannover geht aber hervor, dass der Alaun bei 185° C. oder bei niedrigeren Temperaturen keine Schwefelsäure verliert, auch nicht wenn Wasser fortgeht und Luft darüber geleitet wird. Ferner ergab sich, dass bei Wärmegraden, welche das Papier noch nicht zerstören, sämmtliches Krystallwasser des Kalialaun in Dampfgestalt ausgetrieben wird und zwar nicht rasch auf einmal, sondern allmälig, sodass selbst in höheren Temperaturen ein Theil davon als Reserve vorhanden ist und schützend wirken kann.

Die bekannte Vorschrift, Papier, Pappe und Gewebe wasserdicht zu machen[3]), ist dahin abgeändert[4]) worden, dass, wenn es sich um Pappe handelt, eine Lösung von Zinnsalz und dann von Seife angewendet wird.

A. Vogel[5]) untersuchte Papier auf einen Chlorgehalt

---

1) Dingl. Journ. CLXXVI p. 167; Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1865 p. 247; Polyt. Notizbl. 1865 p. 70; Centralblatt für Papierfabrikation 1865 p. 69.

2) Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1865 p. 131; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 142; Neue Gewerbebl. für Kurhessen 1865 p. 722; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1198; Polyt. Notizbl. 1865 p. 286.

3) Jahresbericht 1856 p. 372; 1857 p. 413; 1858 p. 507.

4) Württemberg. Gewerbebl. 1865 p. 126; Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1865 p. 240.

5) A. Vogel, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 39; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 395; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1374.

mit Hülfe des von Genlis angegebenen Jodzinkkleisters, den er modificirt anwendet.

K. Karmarsch[1]) schildert die Fabrikation des Kreidepapieres mittelst Zinkweiss[2]), wie sie von Latry in Grenelle ausgeübt wird. Das anzuwendende Papier wird durchgemustert, von Knötchen und dergl. gereinigt, dann den verschiedenen Werkstätten übergeben. Die starken Papiere werden mit Mehlkleister geleimt, zur Entfernung des überflüssigen Kleisters gepresst und zum Trocknen an Schnüren aufgehangen, wobei man emaillirte, mit Kautschuk gefütterte Klammern zu Hülfe nimmt, um Rost- oder Schmutzflecken zu vermeiden. Nach dem Trocknen presst man abermals. Das Zinkweiss wird auf einer Farbmühle mit Wasser feingemahlen, dann in einer Mischmaschine mit dem durch Dampfheizung in Wasser aufgelösten Leim versetzt, schliesslich das Ganze durch ein feines Sieb gegossen und zum Gebrauche warm gehalten. Das so vorbereitete Papier kommt in einen auf 40° geheizten Arbeitsraum und wird hier mit der Farbe bestrichen, wozu man sich eines grossen Borstenpinsels und eines Vertreibpinsels von Dachshaar bedient. Die grosse Schwierigkeit dieser Operation liegt in der Gleichmässigkeit, womit die Zinkweissschicht von der erforderlichen Dicke aufgetragen werden muss. Die angestrichenen Bogen legt man in umzudrehende Fachwerke, und nachdem sie hier trocken geworden sind, bringt man sie in das Bürstzimmer. Hier wird jeder Bogen (die bestrichene Seite nach unten) auf einen sehr glatten Stein gelegt und auf der Rückseite kräftig gebürstet, um den Anstrich durch den Druck gegen die Steinfläche zu glätten. Die Bürste befindet sich am unteren Ende einer langen aufrechten Stange, deren oberes Ende beweglich ist und der man eine hin und her gehende Bewegung ertheilt. Eine neuerlich von Latry erfundene Maschine verringert die Arbeit beim Bürsten sehr bedeutend. Der Papierbogen wird darin auf eine langsam sich umdrehende Scheibe gelegt, welche eine excentrische Bewegung hat, um die Berührungspunkte zu vermehren; zwölf sehr schnell um sich selbst und nach entgegengesetzten Richtungen gedrehte Bürsten, von einer Dampfmaschine getrieben, glätten das Papier. Mittelst eines Trittes wird die Scheibe gehoben oder herabgelassen, und diese Einrichtung gestattet ein bequemes Vorlegen und Wegnehmen der Bogen. Die Maschine ersetzt die Arbeit von 3 oder 4 Mann. Nach dem Bürsten wird das Papier belesen, d. h. eine Arbeiterin putzt von demselben alle Körnchen oder sonstigen

1) Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1864 p. 276; Monit. scientif. 1865 p. 377; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1865 p. 57; Polyt. Centralbl. 1865 p. 452; Polyt. Notizbl. 1865 p. 87.

2) Jahresbericht 1864 p. 279.



etwa vorhandenen Erhöhungen und Unreinigkeiten weg. Dann wischt man die Bogen sorgfältig ab und bringt sie zum Walzwerk, durch welches der höchste Glanz gegeben wird. Die dabei zu Hülfe genommenen Stahlplatten sind hochfein polirt, und der Druck muss sehr beträchtlich sein. Die Bogen des Kreidepapiers sind gewöhnlich 64 Centim. lang und 49 Centim. breit; man verkauft sie in Packeten von 100 Stück. Die daraus herzustellenden fertigen Karten werden mit einer Maschine in den geforderten Grössen geschnitten, und hundertweise in Packete gemacht oder in eigens dazu angefertigte Pappschächtelchen gelegt. Die Bogen, welche unzerschnitten in den Handel kommen, werden nach dem Walzen noch einmal getrocknet, revidirt, sortirt und verpackt. Der Verkaufspreis von 100 Bogen, welcher ehemals 50 Franken betrug, ist jetzt nicht höher als 30 Franken. Der Absatz des Fabrikats in ganzen Bogen und in Karten erreicht gegenwärtig die Summe von 150,000 Franken jährlich. Das mit Zinkweiss bereitete Kreidepapier nimmt leicht die Druckerschwärze an und bietet keine Gefahr für die Gesundheit der Arbeiter dar, wie das mittelst Bleiweiss hergestellte.

VII. Gruppe.

Gerberei, Leimfabrikation,

Kautschuk- und Guttaperchaverarbeitung, Firniss und Kitt, Holzconservation.

Gerberei.

Wie früher Gauhe[1]), so hat gegenwärtig W. Hallwachs[2]) die hauptsächlichsten Methoden der Gerbsäurebestimmung in den Gerbmaterialien einer Prüfung unterworfen und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: Die von G. Müller[3]) angegebene Methode gab, vom Verf. entsprechend modificirt, zwar brauchbare Resultate, doch ist sie eine langwierige und nur mit grosser Mühe und Geduld auszuführen. Die Probe Löwenthal's[4]) hält der Verf. für sehr empfehlenswerth, indem sie rasch befriedigende Resultate liefert; die Hammer'sche Methode[5]) giebt jedoch noch schärfere Zahlen, doch hat sie den Nachtheil langsamerer Ausführbarkeit. Die Fleck-Wolff'sche Probe[6]) fand der Verf. in der Ausführung zeitraubend und die erhaltenen Werthe zu niedrig. Mittenzwey's Methode[7]) liefert zwar etwas zu hohe, aber doch vergleichbare, für die Technik brauchbare Resultate. Die Ausführung ist indessen höchst schwierig und langwierig, wegen der peinlichen Sorgfalt, welche auf die Gleichhaltung der Temperaturverhältnisse während der ganzen Dauer der

---

1) Jahresbericht 1864 p. 597.
2) W. Hallwachs, Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen 1865 Nr. 51 und 52 p. 409 und 419; Dingl. Journ. CLXXX p. 58; Polyt. Centralbl. 1866 p. 266—276; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 54.
3) Jahresbericht 1858 p. 511; 1859 p. 572; 1861 p. 624.
4) Jahresbericht 1864 p. 597.
5) Jahresbericht 1860 p. 529; 1864 p. 597.
6) Jahresbericht 1860 p. 531; 1861 p. 624.
7) Jahresbericht 1864 p. 598.

Versuche verwendet werden muss. Handtke's Verfahren [1]), Fällung mit essigsaurer Eisenoxydlösung bei Gegenwart von essigsaurem Natron und freier Essigsäure, ist nicht brauchbar, da je nach den verschiedenen Verdünnungen der gerbsäurehaltenden Flüssigkeit die Resultate verschieden ausfallen; auch ist die Beendigung der Titration nur äusserst schwierig zu erkennen. Gerland's Verfahren [2]), welches sich auf die Ausfällung der Gerbsäure durch Brechweinstein gründet, gab nur negative Resultate; der Endpunkt der Reaktion ist nicht zu beobachten und ebenso wenig gelang es, die erhaltenen Niederschläge klar abzufiltriren.

Auch A. Vogel [3]) lieferte Beiträge zur Werthbestimmung der Gerbematerialien, wobei er die Methode von Wildenstein [4]) befolgte, beruhend auf der mehr oder weniger tief schwarzen Färbung eines mit citronensaurer Eisenoxydlösung getränkten Papiers durch die wässrige Abkochung des zu untersuchenden gerbsäurehaltigen Materials. Den hierdurch auf dem Papierstreifen hervorgebrachten Farbenton vergleicht man nach dem Trocknen des Papierstreifens mit einer sehr zweckmässig angefertigten Scala, welche den verschiedenen Färbungen von 1 bis 40 Proc. Gerbsäure entspricht. Der Verf. hat Gelegenheit gehabt, von dem Erfinder dieser Methode selbst diese Scala nebst einer grösseren Anzahl mit citronensaurem Eisenoxyd imprägnirter Papierstreifen zu beziehen, und damit zahlreiche Versuche angestellt. Zur Beurtheilung der Genauigkeit dieser Methode ist eine Reihe von Versuchen ausgeführt worden, deren Resultate er hier im Allgemeinen mittheilt. 2,5 Grm. Eichenlohe wurden gehörig mit Wasser ausgekocht und dieses auf 250 Kubikcentim. Flüssigkeit gebracht. Dasselbe diente durch Einhängen des mit citronensaurem Eisenoxyd imprägnirten Papierstreifens zur Bestimmung des Gerbstoffes. Der Papierstreifen zeigte nach dem unter den nothwendigen Vorsichtsmaassregeln vorgenommenen Trocknen beim Vergleiche mit der Scala einen Gerbsäuregehalt zwischen 9 und 10 Proc. Eine zweite Abkochung von ebenfalls 2,5 Grm. desselben gerbsäurehaltigen Materials wurde [nach dem von E. Wolff [5]) angegebenen Verfahren] mit essigsaurem Kupferoxyd vollständig gefällt, der Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd ausgewaschen, getrocknet, geglüht und aus dem Kupferoxyd die Gerbsäure berechnet, nachdem vorher durch Fällung einer Lösung von reiner Gerbsäure die Zusammensetzung des hierbei

1) Jahresbericht 1861 p. 626.

2) Jahresbericht 1863 p. 644; 1864 p. 598.

3) A. Vogel, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 9; Polyt. Centralbl. 1865 p. 688.

4) Jahresbericht 1863 p. 643.

5) Jahresbericht 1861 p. 624.

sich bildenden Niederschlages von gerbsaurem Kupferoxyd bestimmt worden war. Es ergab sich hieraus ein Gerbsäuregehalt von 10,8 Proc. Man erkennt somit, dass man, wie schon vom Erfinder angedeutet ist, nach dieser Methode den Procentgehalt an Gerbsäure der untersuchten Substanz bei nur einigermaassen aufmerksamer Arbeit und Uebung bis auf 1 zu 1,5 Proc. der Wahrheit nahe kommend bestimmen könne. Berücksichtigt man die leichte und schnelle Ausführbarkeit dieser Methode, sowie den Umstand, dass auch die übrigen weit complicirteren (? d. Red.) Methoden doch immerhin ebenfalls nur annähernde Werthe geben, so dürfte die Empfehlung derselben wol begründet erscheinen. Es mag noch bemerkt werden, dass sowol die Scala, als die mit citronensaurem Eisenoxyd imprägnirten Papierstreifen, seit beinahe 2 Jahren in einem Holzkasten vor der Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrt, sich in ganz unveränderter Brauchbarkeit erhalten haben.

Nach J. Girardin[1]) wendet man in Südamerika (Buenos Ayres) zum Conserviren der Häute eine arsenhaltige Paste an, die man ungefähr aus 89 arseniger Säure, 4 schwefelsaurem Natron, 2 Kochsalz und 5 Thon zum Färben zusammenzusetzen scheint.

Wiederhold[2]) sagt, man könne sich in der Gerberei statt des Thrans und des Dégras mit Vortheil der schweren Petroleumöle bedienen. Dy[3]) (in Cassel) berichtet über Wiederhold's Lederöl[4]), welches gegenüber dem Thran grosse Vorzüge haben soll. (Es scheint dieses Oel auf eine geeignete Paraffinlösung, die bei der Bereitung der Juchtenleder längst Anwendung findet, zurückzukommen.)

Die „Neuen Gewerbeblätter für Kurhessen“ [5]) berichten über eine Verbesserung in der Gerberei. Die zu gerbenden Häute wurden bekanntlich bisher durch das Schwitzen von den Haaren befreit, d. h. durch die Einleitung einer *Fäulniss*. Die auf diese Weise bewirkte Lockerung der Haare in der Wurzel erfordert immerhin noch einen ziemlichen Kraftaufwand, um sie von der Haut wirklich abzustossen. Jene Fäulniss und dieses gewaltsame Abstossen der Haare entzieht den Häuten unbestreitbar ein gewisses Quantum thierischen Leim und überhaupt Substanz, so dass das Leder dadurch an Festigkeit und besonders an Gewicht verliert. Dies muss der Fall sein: wenn auch das „Schwitzen“ auf das nothwendigste Maass beschränkt bleibt,

1) J. Girardin, Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 35.

2) Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1865 p. 606.

3) Dingl. Journ. CLXXVII p. 82; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1227; Polyt. Notizbl. 1865 p. 249.

4) Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1865 p. 589; Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 262.

5) Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1865 p. 607.

sehr leicht wird aber dieses Maass überschritten, und dann ist der Schaden am Leder natürlich noch grösser. Diese Nachtheile zu vermeiden ist neuerdings ein ganz anderer Weg eingeschlagen worden, die Häute zu enthaaren; und zwar geschieht dies dadurch dass die rohen Häute *kalten Wasserdünsten* ausgesetzt werden. Diese Wasserdünste lassen sich leicht in der Art erzeugen, dass man in einen dicht verschlossenen Raum (wozu am besten der bisherige Schwitzraum benützt wird) durch Rinnen Wasser hereinleitet, und dieses durch eine einfache Vorrichtung zerstäuben lässt. Die so entstandenen Wasserdämpfe dringen, soferne sie nirgends einen Ausweg finden, in die Poren der in einem solchen Raume aufgehängten Häute und weichen die Häute so innig durch, dass sich die Haare nach 5 — 10 Tagen ganz leicht von der Haut entfernen lassen. Was die Art der Aufhängung der Häute betrifft, so muss diese natürlich so geschehen, dass die Haarseite für den Zutritt der Wasserdünste völlig frei gelegt ist. Sind die Häute auf die angegebene Weise zubereitet, so geht das Enthaaren derselben so leicht von statten, dass ein Mann in der gleichen Zeit dreimal mehr Häute enthaaren kann, als nach der bisherigen Methode. Bei der angegebenen neuen Art der Zubereitung der Häute, welche man mit Kaltwasserschwitze bezeichnen mag, obgleich hier gar keine Erhitzung der Haut und somit nichts vorkommt, was man mit Schwitzen im eigentlichen Sinne bezeichnen könnte, tritt selbstverständlich keine Fäulniss ein, ebenso fällt daher der üble Geruch weg, und ist auch keine Gefahr, die Häute zu beschädigen, wenn sie länger als durchaus erforderlich den Wasserdünsten ausgesetzt bleiben.

Schnellgerberei. In der Gerber-Zeitung ist die Frage vielfach ventilirt worden, ob und in welchem Maasse das Gerben durch Luftverdünnung beschleunigt werden könne. Die Ansichten über diese Frage scheinen noch nicht fixirt zu sein. Inzwischen ist in Nordamerika (unterm 7. Juni 1864) ein anderes Verfahren patentirt worden, das gerade auf dem entgegengesetzten Princip, auf der Luftzusammenpressung, beruht. Die Patentträger Fields & Townsend[1]) (zu Wilmington in Delaware) haben ein Fass construirt, das sie ein „*Atmospheric Air-Pressure Tan Vat*“ nennen. Sie sagen: „Für schnelles und sorgfältiges Gerben von Häuten und Fellen leistet dieses Fass weit mehr, als irgend ein bisher bekanntes Verfahren beim Ledergerben. Beim Gebrauche dieses Fasses kann Oberleder in 6 Tagen, schweres Sohlleder in 12 bis 15 Tagen gegerbt werden. Gleich anwendbar sind Eichenlohe, Hemlocklohe, Gambir (*terra japonica*), Dividivi, wie jedes andere Gerbematerial. Bei der Benutzung dieser Fässer fällt alle Ar-

---

1) Gerberzeit. 1865 Nr. 38; Polyt. Centralbl. 1865 p. 496.

beit des Treibens fort, und der lange und kostspielige Gerbeprocess, der die Zeit von 6 bis 8 Monaten erheischt, wird ersetzt durch die Benutzung einer Druck-Luftpumpe (am Ende des Fasses angebracht), die einen zusammengepressten Luftstrom durch das Fass treibt. Dieser Strom wird durch eine durchbohrte (*perforated*) Röhre geführt, welche längs dem Boden des Fasses geführt ist und die Gerbeflüssigkeit in einem beständigen Zustande des Aufwallens erhält, womit der Druck im Fasse, der mehrere Pfunde auf den Quadratzoll beträgt und nach dem Wunsche des Gerbers regulirt werden kann, verbunden ist, durch den der flüssige Gerbstoff schnell in die Häute und Felle getrieben wird. Zwei oder drei solche Fässer, 9 Fuss lang, 4 Fuss breit und $4^1/_2$ Fuss tief, sind in der Gerberei von J. Townsend im Gebrauch, in welchen wöchentlich 75 Kuhhäute gegerbt werden. Die Gerber werden eingeladen, sich von den Leistungen dieser so eingerichteten Fässer zu überzeugen."

Leim.

Nach der Angabe von Dullo[1]) wird der sogenannte Cölner Leim, welcher sich durch seine helle Farbe und grosse Klebkraft auszeichnet, auf die Weise dargestellt, dass das genügend gekalkte Leimgut unmittelbar aus dem Kalkäscher in das Chlorkalkbad gebracht wird, dessen Stärke sich nach dem Zustand des Leimgutes richtet, aber nicht zu stark sein darf, weil sich sonst das Leimgut sehr schwierig versieden lässt. Am Besten rührt man pro Ctr. Leimgut $^1/_2$ Pfd. Chlorkalk mit etwas Wasser sehr gut ein, verdünnt mit dem nöthigen Wasser, weicht das Leimgut darin $^1/_2$ Stunde lang ein und giesst dann so viel Salzsäure zu, bis die ganze Flüssigkeit schwach sauer ist. Nachdem man dann das Leimgut noch $^1/_2$ Stunde im Bade gelassen, lässt man die Flüssigkeit ab, wäscht das Leimgut mit Wasser gut ab und siedet. Da die feineren Theile des Leimgutes vollkommner gebleicht sein werden, als die festeren inneren, und sich auch zuerst zu Leim versieden, so kann man die ersten Portionen Leim als beste Hälfte auffangen und dann zur Darstellung von etwas mehr gefärbten Leimsorten nochmals sieden. Die Bleichung wird in der Kälte in hölzernen Kufen vorgenommen, die bedeckt werden.

Behufs der Verwerthung der Lederabfälle auf Leim ist folgende Anleitung[2]) gegeben worden. Man löst $1^1/_2$ Pfd. Oxalsäure in 12 Liter Wasser, übergiesst 100 Pfd. Lederabfälle mit der

---

1) Dullo, Nach der Illustr. deutschen Gewerbezeit. durch Deutsche Industriezeit. 1865 p. 218.
2) Polyt. Notizbl. 1865 p. 78; Chem. Centralbl. 1865 p. 1023.

kochenden Lösung und erwärmt dieselben ca. 1 Stunde lang bei 80 bis 100° im Wasserbade. Hat das Leder sich während dieser Zeit vollständig gelöst, so verdünnt man die Masse allmälig noch mit 15 Liter Wasser. Sobald dieselbe homogen geworden, setzt man 5 Pfd. gebrannten Kalk zu, der vorher mit der nöthigen Menge Wasser zu dünnem Brei gelöscht ist. Wenn der Kalk tüchtig durchgerührt ist, wird die Ledermasse vollständig pulverig; hierauf reibt man sie durch ein feines Drahtsieb und setzt sie dann feucht der Luft aus, bis die Gerbsäure zerstört ist. War das Pulver sehr fein, so ist dieser Process in 3 bis 4 Wochen beendigt. Der Leim leidet durch den Kalk durchaus nicht; bei mässiger Wärme und häufigem Wechsel der Luft geht die Einwirkung noch schneller vor sich. Ist die Gerbsäure zerstört, was leicht am Hellerwerden der Farbe zu beobachten ist, so wäscht man mit Wasser und Salzsäure den Kalk fort und kocht die zurückbleibende Masse zu Leim. Man erhält so aus 100 Pfd. trocknen, neuen Lederabfällen 90 bis 105 Pfd. sehr guten Leim in dem Zustande der Feuchtigkeit, wie derselbe verkauft wird. Sollte man finden, dass die Gerbsäure durch die Einwirkung der Luft noch nicht völlig zerstört ist, so ist anzurathen, beim Leimsieden auf 100 Pfd. Leder 1 Pfd. Ammoniakflüssigkeit und 1 Pfd. gemahlnen Braunstein zuzusetzen; aus dem letzteren entwickelt sich eine geringe Menge Sauerstoffgas, die bei Gegenwart von Ammoniak dem Leime nicht schadet, aber die Gerbsäure vollständig zerstört [1]).

Zum Nachweis von Gelatine empfiehlt C. Lea [2]) folgende Reaktion. Wird Gelatine in eine saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gebracht, so nimmt sie nach und nach eine starke rothe Färbung an und löst sich nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur vollständig mit schöner rother Farbe, die, wenn die Lösung einige Minuten gekocht wird, etwas dunkler wird. Durch chlorsaures Kali wird die heisse Lösung rasch entfärbt und schmutzig hellgelb. In salpetersaurem Quecksilberoxydul löst sich Gelatine, wenn einige Minuten lang gekocht wird, mit gelblicher Farbe. Die obige Reaktion ist nicht sehr empfindlich, sie erreicht ihre Grenze schon für ein Gemisch mit $1/_2$ Proc. Gelatine, das nach 24 Stunden eine schwache, aber deutliche blassrothe Färbung zeigt, lässt sich aber doch in vielen Fällen mit Vortheil zur Nachweisung der Gelatine verwenden. (Selbstverständlich ist diese Reaktion — nach Millon — nur dann anwendbar, wenn kein Eiweiss etc. zugegen ist d. Red.)

---

1) Jahresbericht 1856 p. 366; 1857 p. 421; 1858 p. 539.
2) C. Lea, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 358.

Firnissbereitung.

Um das Trocknen der Oelfarben und Lacke zu befördern, schlägt Jünemann[1]) folgendes Verfahren vor: 100 Th. Wasser, 12 Th. Schellack und 4 Th. Borax werden unter Umrühren in einem kupfernen Kessel so lange erhitzt, bis Alles eine gleichförmige Flüssigkeit geworden ist; man bedeckt den Kessel und füllt die erkaltete Flüssigkeit auf Flaschen, welche wohl verstopft aufbewahrt werden müssen. Je nachdem man gebleichten oder ungebleichten Schellack angewendet hat, besitzt die Flüssigkeit entweder eine weisse oder braune Farbe und ist, für sich allein verwendet, ein sehr guter Firniss, der allen damit gestrichenen Gegenständen einen schönen, dauerhaften Glanz ertheilt und sie vollkommen gegen Feuchtigkeit und die Wirkung der Atmosphäre schützt. Will man nun Oelfarben schnell trocknend machen, so nimmt man gleiche Theile von dick angeriebener Oelfarbe und Firniss (je nachdem man mit hellen oder dunklen Farben arbeitet, von dem hellen oder dunklen Firnisse), setzt zugleich etwas Terpentinöl dazu, und rührt so lange, bis das Ganze eine gleichförmige Flüssigkeit geworden ist. Man muss sich aber hüten, mehr Oelfarbe als man augenblicklich braucht, auf diese Weise anzumachen, weil sie sehr bald ganz fest wird. Alle Gegenstände mit in solcher Weise behandelter Oelfarbe angestrichen, sind je nach der Witterung der Jahreszeit in 15 bis 30 Minuten vollkommen trocken. Dieser Firniss, mit Goldocker abgerieben, giebt auch einen schönen Fussbodenlack. Um den Glanz zu erhöhen, kann man, sobald die gewünschte Farbennüance der angestrichenen Gegenstände erreicht ist, dieselben nochmals mit dem Firniss allein überstreichen. Ebenso können Lacke, welche bisher durch ihr langsames Trocknen dem Bestäuben sehr ausgesetzt waren, durch Vermischung mit diesem Firnisse in schnell trocknende verwandelt werden; jedoch ist immer anzurathen, nur kleine Mengen, die man augenblicklich verstreicht, zu vermischen, überhaupt das Gemisch immer gut zu schütteln oder umzurühren, weil mehrere Lacke mit diesem Firnisse nur äusserst schwierig eine Vermischung eingehen und sich schnell wieder von ihm abscheiden.

Wiederhold[2]) sagt in Hinsicht auf Firnissbereitung: Es haben in der neueren Zeit zahlreiche Veröffentlichungen über Firnissbereitung stattgefunden; dessen ungeachtet haben sich die meisten Praktiker nicht entschliessen können, von der alten Methode der Fir-

---

1) Jünemann, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 460; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1866 p. 20; Polyt. Centralbl. 1866 p. 285; Polyt. Notizbl. 1866 p. 24; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 15.

2) Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1865 p. 606.

nissbereitung durch Kochen des Leinöls mit Bleiglätte etc. abzugehen, sie haben vielmehr die neueren Methoden, so die sogenannte Liebig-sche Firnissbereitung auf nassem Wege mit Blei-Essig, ferner die Anwendung von Manganpräparaten u. s. w., wieder verlassen, weil sich die auf solche Art bereiteten Firnisse im Laufe der Zeit nicht bewährt haben sollen. Nichtsdestoweniger ist man darüber einig, dass die ältere Firnissbereitung noch mancher Verbesserung bedarf, um allen Ansprüchen bei dem so vielseitigen Gebrauch zu genügen. Nach des Verfassers Ansicht würde man gut thun, die Aufmerksamkeit dem sogenannten Standöl zuzuwenden, d. h. Leinöl, welches durch jahrelanges Stehen an der Luft verdickt ist. Dasselbe verdient die grösste Beachtung der Techniker und würde jedenfalls eine ausgebreitete Verwendung finden, wenn es gelänge, den Bildungsprocess in kurzer Zeit zu vollenden. Das sogenannte Linoleum (künstliches Kautschuck aus Leinöl) ist der Beschreibung nach ein verdicktes Leinöl, in welchem gewisse Harze aufgelöst werden (also ein sehr harzreicher fetter Firniss). Es soll viel Eigenschaften des Kautschuks besitzen, dagegen weit billiger, als dieses sein und zum Schutze von Holz und Eisen, zu wasserdichtem Zeug etc. verwendet werden.

Chaumont[1]) empfiehlt (wie es schon der Entdecker des Schwefelkohlenstoffs Lampadius gethan) eine Auflösung von Bitumen, Asphalt oder Harz in Schwefelkohlenstoff als Firniss für Holz und Metall. Die Mengungsverhältnisse sind: 100 Th. Bitumen und 100 bis herab 80 Th. Schwefelkohlenstoff. Wendet man Asphalt (Theerasphalt) an, so nimmt man 300 Th. Asphalt auf 100 Th. Schwefelkohlenstoff. Das Verfahren dabei ist folgendes: Man schüttet das Bitumen, den Asphalt oder das Harz in einen Bottich, giesst den Schwefelkohlenstoff darauf und schliesst das Gefäss luftdicht ab, um die Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes zu verhüten. In 12 bis 24 Stunden ist das Bitumen, der Asphalt oder das Harz aufgelöst und der Firniss fertig. Er ist in Wasser und feuchter Luft unauflöslich und schützt die Metalle vor Oxydation.

Firniss zum Schutz von Metallen gegen Oxydation stellt Mac Innes[2]) in Liverpool so dar, dass er Kali- oder Natronseife durch ein Metallsalz, am besten schwefelsaures Zinkoxyd zersetzt, die so gebildete Metallseife durch Waschen oder auf andere Weise reinigt, 10 Proc. Talg zusetzt und das Ganze durch Petroleum oder ein anderes flüssiges Oel, in dem sich die Metallseife löst, bis zur Consistenz von Firniss verdünnt. Das Ganze wird dann filtrirt bis es vollständig hell

---

1) Chaumont, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 11; Polyt. Notizbl. 1865 p. 208.

2) Mac Innes, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 378.

und klar ist und in gut verschlossenen Gefässen zum Gebrauch aufbewahrt.

Cloëz[1]) stellte Untersuchungen an über die Oxydation der fetten Oele an der Luft (vergl. S. 558). Die fetten Oele absorbiren bekanntlich, wenn sie der Luft ausgesetzt sind, Sauerstoff, indem sie dabei je nach ihrer Natur mehr oder weniger sich verdicken. Auf die Schnelligkeit dieser Veränderung sind besonders die Wärme, das Licht, die Beschaffenheit der Fläche auf welcher das Oel sich befindet, und endlich die Gegenwart gewisser Stoffe, welche man als Siccative anwendet, von Einfluss. Chevreul hat bereits nachgewiesen, in wie fern durch die Beschaffenheit der Fläche, welche dem Oel als Unterlage dient, die Oxydation desselben beschleunigt oder verzögert wird, und in seiner hierauf bezüglichen Abhandlung auch Versuche über den Einfluss der Wärme und der Siccative mitgetheilt. Der Verf. wollte bei seinen Versuchen vorerst nur den Einfluss des Lichtes berücksichtigen, fand sich aber, da derselbe nicht isolirt betrachtet werden kann, veranlasst, auch einige Versuche über die Wirkung der Wärme anzustellen. Alle Versuche des Verf. wurden vergleichend unter möglichst gleichen Umständen ausgeführt; sie bezogen sich auf vier verschiedene Oele, nämlich zwei nicht trocknende, Sesamöl und Riciniusöl, und zwei trocknende, Mohnöl und Leinöl. Jedes dieser Oele wurde der Einwirkung der Luft unter folgenden vier verschiedenen Verhältnissen des Lichteinflusses ausgesetzt: 1) In einem Kasten von farblosem Glas; 2) In einem ähnlichen, aber aus durch Kupferoxydul roth gefärbtem Glase bestehenden Kasten; 3) In einem Kasten von gelbem Glas; 4) In einem Kasten von grünem Glas; 5) Unter blauem Glas; 6) Im Dunkeln. Von jeder Oelsorte wurden 10 Grm. in ein vorher tarirtes flaches Glasschälchen gebracht, welches numerirt und mit einem Glasstäbchen zum Umrühren des Oels versehen war. Diese Schälchen wurden dann über einander in die Kästen gestellt, indem man sie durch Streifen von vollkommen durchsichtigem, farblosem Glas unterstützte.

Das Aussetzen an die Luft währte 150 Tage. Jedes Schälchen wurde von Zeit zu Zeit gewogen, und so mittelst der Zunahme des Gewichts, der Gang der Oxydation ermittelt, welcher für dasselbe Oel, je nachdem dasselbe bei directem oder mittelst des Durchganges durch gefärbtes Glas modificirtem Licht oder aber im Dunkeln exponirt war, sich sehr verschieden zeigte.

Die folgende Tabelle weist die Gewichtsvermehrung nach, welche bei den sechs Schälchen mit Sesamöl nach und nach eintrat.

---

1) Cloëz, Journ. de pharm. 1865 Nov. p. 345; Polyt. Centralblatt 1866 p. 118.

Nach	Farbloses Glas.	Rothes Glas.	Gelbes Glas.	Grünes Glas.	Blaues Glas.	Dunkelheit.
Tagen	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
10	0,126	0,009	0,012	0,005	0,089	0,000
20	0,258	0,027	0,041	0,023	0,245	0,001
30	0,317	0,048	0,103	0,076	0,332	0,002
40	0,326	0,082	0,184	0,139	0,376	0,003
60	0,298	0,178	0,319	0,269	0,388	0,007
80	0,272	0,284	0,388	0,354	0,370	0,013
100	0,261	0,338	0,417	0,401	0,357	0,018
120	0,273	0,376	0,442	0,438	0,360	0,024
150	0,300	0,441	0,474	0,485	0,399	0,035

Die entsprechenden für das Mohnöl erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle verzeichnet:

Nach	Farbloses Glas.	Rothes Glas.	Gelbes Glas.	Grünes Glas.	Blaues Glas.	Dunkelheit.
Tagen	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
10	0,208	0,004	0,006	0,002	0,074	0,000
20	0,459	0,011	0,032	0,008	0,365	0,003
30	0,521	0,124	0,268	0,116	0,549	0,005
40	0,520	0,322	0,471	0,307	0,613	0,008
60	0,461	0,598	0,667	0,609	0,587	0,018
80	0,412	0,659	0,668	0,701	0,558	0,072
100	0,411	0,672	0,684	0,729	0,560	0,204
120	0,442	0,698	0,708	0,754	0,580	0,377
150	0,498	0,726	0,733	0,786	0,618	0,638

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, war die Gewichtszunahme unter dem farblosen Glase nach 10 Tagen schon ziemlich gross; sie war etwas geringer unter dem blauen, sehr gering unter dem gelben, rothen und grünen Glas, und im Dunklen war noch gar keine Gewichtszunahme eingetreten. Nach 20 Tagen waren die Verhältnisse noch ähnlich, aber nach 30 Tagen übertraf die Gewichtszunahme unter dem blauen Glase diejenige unter dem farblosen Glase. Auch die Gewichtszunahme unter dem gelben, rothen und grünen Glase wurde bis dahin und noch länger von der unter dem blauen Glase eingetretenen Gewichtszunahme übertroffen, aber später übertraf erstere die letztere, sowie auch die unter dem farblosen Glase eintretende Gewichtszunahme. Als allgemeines Resultat stellt sich heraus, dass, wo das Gewicht im Anfange sehr rasch zunahm, die Gewichtszunahme am Ende des Versuchs geringer war, als wenn die Gewichtszunahme langsam eintrat.

Ein anderes allgemeines Resultat ist die Beschleunigung des Processes, nachdem die Oxydation erst einen gewissen Grad erreicht hat. So betrug die Gewichtszunahme des Mohnöls im Dunkeln in den ersten 60 Tagen nur 0,018 Grm., nach 120 Tagen war sie aber auf 0,377 und nach 150 Tagen auf 0,638 Grm. gestiegen. Die Verschiedenheit der Resultate hat in der That in der verschiedenen Art der Lufteinwirkung und nicht etwa in Temperaturdifferenzen ihren Grund, denn die Temperatur war in den verschiedenen Kästen, von denen jeder mit einem Thermometer versehen war, welches oft beobachtet wurde, beständig fast ganz gleich.

Der Verf. stellte ferner Versuche an, welche bewiesen, dass die Wärme, indem sie das Austrocknen der Oele beschleunigt, nicht etwa den Molecularzustand derselben verändert, sondern dass ihre Wirkung darin besteht, dass sie den Beginn der Oxydation veranlasst, welche dann nachher rasch fortschreitet. Er nahm vier Proben frischen Leinöls und verfuhr damit folgendermaassen: Drei der Proben wurden 6 Stunden lang im Wasserbad auf 100° erhitzt, die erste in einem Luftstrom, die zweite in Wasserstoffgas, die dritte in Kohlensäuregas. Die in einem Luftstrom erhitzte Probe hatte nachher an Gewicht zugenommen, die beiden anderen Portionen hatten dagegen keine Veränderung erlitten. Die drei Proben nebst der vierten, nicht erhitzten Probe, jede Probe im Gewicht von 2 Grm., wurden nun der Luft ausgesetzt, indem man alle zwei Tage die Gewichtszunahme bestimmte. Die Resultate waren folgende:

	Gewichtszunahme nach			
	2 Tagen Milligr.	4 Tagen Milligr.	6 Tagen Milligr.	8 Tagen Milligr.
Nicht erhitztes Oel	0	1	4	11
In Wasserstoffgas erhitztes Oel	0	1	5	19
In Kohlensäuregas erhitztes Oel	0	1	3	7
In einem Luftstrom erhitztes Oel	3	6	41	93

Es lässt sich die Oxydation eines Oeles ohne Erhitzung desselben sehr beschleunigen, wenn man ihm eine kleine Menge desselben, vorher durch Einwirkung der Luft verdickten Oeles zusetzt; die chemische Wirkung wird dann dem ersteren Oel von dem letzteren gewissermaassen mitgetheilt. Diese Wirkung, welche Chevreul bereits bei dem mit Bleiglätte behandelten und bei dem an der Luft auf 70° erhitzten Oel nachgewiesen hat, ist für das Anstreichen von grosser Wichtigkeit; sie zeigt, dass man dem jetzt als Siccativ benutzten gekochten Oel, welches immer mehr oder weniger gefärbt ist, ein farbloses Liquidum substituiren könnte, welches die Lebhaftigkeit der Farben nicht beeinträchtigen würde.

Ueber das von Pettenkofer'sche Regenerationsver-

fahren für Oelgemälde[1]) ist der Schlussbericht der königlichen Prüfungs-Commission erschienen, welcher sich auf das günstigste über das Verfahren ausspricht[2]). R. Böttger[3]) bemerkt, dass auch er sich im Jahre 1838 mit Regenerationsversuchen alter, unscheinbar gewordener Oelgemälde beschäftigt habe, die damals keine befriedigenden Resultate geliefert hatten. In neuerer Zeit habe er seine Versuche wieder aufgenommen, wobei er Resultate erlangt habe, die kaum mehr etwas zu wünschen übrig liessen.

Kitt.

Fr. Jünemann[4]) empfiehlt einen Kitt, der schnell erhärtet und dem Feuer und Wasser widersteht und besonders anwendbar ist bei Destillirapparaten für Fette, flüchtige Oele, bei Seifensiederkesseln, Luftpumpen, Dampfüberhitzungsapparaten etc. Er besteht aus einem gut getrockneten und dadurch plastisch gewordenen Gemenge von 2 Th. feinster Eisenfeile, 1 Th. gepulvertem Lehm und der nöthigen Menge Essig. Er wird stets frisch bereitet. [In den technischen Journalen[5]) macht gegenwärtig eine Vorschrift zur Bereitung von „Armenischem oder Diamantkitt" die übliche Rundreise. Es ist dies *verbo tenus* die alte bewährte Vorschrift von Berzelius[6]).]

Kautschuk und Guttapercha.

Im Jahre 1860 theilte A. W. Hofmann[7]) seine Beobachtungen über die Veränderungen mit, welche die Guttapercha an freier Luft, namentlich in heissen Klimaten, erleidet, und wies nach, dass das Verderben des isolirenden Ueberzugs der Drähte des ostindischen Telegraphen von einer allmäligen Oxydirung des Gummis herrühre. Spiller[8]) beschreibt nun, an diese Mittheilungen sich anschliessend,

1) Jahresbericht 1864 p. 607.

2) Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 207—216.

3) Jahresbericht des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1863/64 p. 10.

4) Fr. Jünemann, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 461; Polyt. Notizblatt 1866 p. 32; Polyt. Centralbl. 1866 p. 285.

5) Dingl. Journ. CLXXVIII p. 471.

6) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, 1841 Bd. X p. 324.

7) Jahresbericht 1860 p. 543.

8) Spiller, Mechan. Magazine 1865 March p. 135; Dingl. Journ. CLXXVI p. 159; Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 188; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 231; Journ. of the chemic. society 1864 p. 44; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 430; Polyt. Centralbl. 1865 p. 957; Chem. Centralbl. 1865 p. 495 und 575.

ein interessantes Beispiel der allmäligen Veränderung des Kautschuks, welches er an einem unter dem Namen „*patentirter wasserdichter Filz*" bekannten Handelsartikel beobachtete. Dieser Artikel dient als billiges Verpackungsmaterial namentlich für Seide und andere werthvolle Fabrikate, Papeterien und viele ähnliche Produkte, welche durch Feuchtigkeit leicht beschädigt werden; er kommt in Stücken von etwa 1 Yard Breite und bedeutender Länge in den Handel und wird dem Anschein nach dargestellt, indem Baumwollenfaser mittelst eines Kautschukteigs oder einer Kautschuklösung zusammengeleimt und die Masse nach Verdampfung des Lösungsmittels durch Walzen passirt wird, wodurch man ein wasserdichtes, sogenanntes endloses Fabrikat erhält. Vor etwa 6 Jahren kaufte Spiller eine Quantität dieses „wasserdichten Filzes" und benutzte denselben zum Theil zu photographischen Zwecken, während er einen anderen Theil bei Seite legte. Als er diesen letzteren vor Kurzem näher untersuchte, wurde er gewahr, dass der Stoff nicht mehr die frühere Festigkeit, die geschlossene Textur und die Wasserdichtheit des ursprünglichen Fabrikats besass. Darauf stellte er eine genaue Vergleichung der Eigenschaften dieses alten Fabrikats mit denen von neuem Material an und untersuchte das verdorbene Fabrikat auf dieselbe Weise, in der er es vor 6 Jahren geprüft hatte, indem er nämlich den Kautschuk mit Benzol auszog und die Beschaffenheit der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurück bleibenden Haut näher prüfte. Bei dieser Behandlung gab das ursprüngliche, unveränderte Fabrikat eine schön weisse Baumwollenlocke, und eine Lösung, welche nach dem Verdampfen ein vollkommen elastisches Häutchen von reinem Kautschuk hinterliess. Gleiche Resultate erhielt Sp. bei der Untersuchung einer Probe des erst vor Kurzem fabricirten Stoffes. Als dagegen das alte, veränderte und für seine ursprüngliche Bestimmung verdorbene Fabrikat mit heissem Benzol behandelt wurde, gab es eine missfarbige Baumwolle und eine Lösung, welche beim Verdampfen eine bräunlichgelbe spröde Substanz hinterliess, die grosse Aehnlichkeit mit Schellack zeigte.

Zur näheren Untersuchung dieses interessanten Körpers wurde das Fabrikat mit heissem Alkohol ausgezogen, wobei neben der Baumwolle noch eine geringe Menge unveränderter Kautschuk zurückblieb, der sich leicht abfiltriren liess. Von einem Quadratfuss des verdorbenen Fabrikats erhielt Sp. auf diesem Wege nach vollständigem Verdampfen des Alkohols im Wasserbade — 74 Gran des spröden Harzes. Es schmilzt unter dem Siedepunkte des Wassers und giebt in höherer Temperatur ein angenehm empyreumatisch riechendes Oel, neben Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde und sehr elektrisch; die Analyse ergab: Kohlenstoff 64,00 Proc., Wasserstoff 8,46 Proc., Sauerstoff 27,54 Proc. Dieses Harz scheint demzufolge entstanden

zu sein durch Absorption des atmosphärischen Sauerstoffs, in derselben Weise wie Harze aus ätherischen Oelen und anderen Kohlenwasserstoffen entstehen.

Um aus Kautschuk und Guttapercha harte Stoffe zum Ersatz von Elfenbein, Knochen, Horn, Ebenholz etc. darzustellen, wird nach den Gebr. Hurtzig[1]) (in Linden) der Rohstoff zunächst in kleine Stückchen zerschnitten oder zerrissen und nach Auswaschen mit Wasser durch eins der bekannten Lösungsmittel, als Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Terpentin gelöst. Zur Darstellung *weisser* Fabrikate empfiehlt sich die Lösung durch Chloroform am meisten, welche ausserdem die Möglichkeit gewährt, das Chloroform im Betriebe stets wieder zu gewinnen. Die Lösung geschieht in einem dicht verschlossenen Gefässe unter beständigem Umrühren der Masse, in welche man nach erfolgter Lösung durch ein auf den Boden des Gefässes hinabgeleitetes Rohr einen Strom Chlorgas so lange zuführt, bis die Masse, welche von dem aufströmenden Chlorgase durchdrungen wird, eine gleichmässige hellgelbe Färbung zeigt. Sobald diese eingetreten, wird die Zuführung von Chlorgas unterbrochen. Das oben entweichende Chlorgas wird durch ein Rohr in ein anderes Gefäss geleitet, um darin mittelst Kalk aufgefangen zu werden. Die vollkommen gechlorte Masse wird aus dem Lösungsgefässe in ein anderes Gefäss geführt, worin sie unter beständigem Rühren und Auseinanderziehen mittelst Alkohol ausgewaschen wird. Es bildet sich dann eine feste, leichte, weisse Masse — Kautschuk etc., in durch Chlor veränderter chemischer Beschaffenheit. Dasselbe Resultat ist, freilich in bedeutend längerer Zeit, zu erreichen, wenn der Rohstoff unzerkleinert, jedoch gewaschen und wieder getrocknet, durch erhitzte eiserne Walzen gequetscht und die so gewonnene Masse in mit Wasser gefüllte Behälter geführt wird, in welche man, nachdem dieselben dicht verschlossen sind, einen Strom von Chlorgas so lange zuführt, bis die Masse damit gesättigt ist. Letztere bleibt in dem Behälter bis sie durch und durch weissliche Färbung zeigt und wird dann getrocknet, um wie das auf ersterm Wege gewonnene Produkt weiter verarbeitet zu werden. Die gewonnene weisse Masse wird mit wenig Chloroform unter stetem Umrühren wieder aufgeschwellt und dann, je nachdem man leichtere oder schwerere Stoffe in mehr oder minder reiner Weisse darstellen will, mit grösseren oder kleineren Mengen Kalk, Austerschalen, Marmor, Metalloxyden, Schwerspath, Thon oder schwefelsaurem

1) Gebr. Hurtzig, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865 p. 273; Dingl. Journ. CLXXVI p. 482; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 232; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 285; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1229; Chem. Centralblatt 1865 p. 926; Polyt. Notizbl. 1865 p. 214.

Bleioxyd vermischt. Die Mischung wird gehörig durchgeknetet und dann unter einer Presse in Blöcken oder Tafeln von beliebiger Grösse und Dicke, oder auch gleich in Formen für die zu erzeugenden Gegenstände, wie Knöpfe, Messer- und Stockgriffe, Billard-Bälle, Claviertasten u. s. w. gepresst. Um schwarze oder farbige Masse darzustellen, setzt man der Mischung die betreffenden Farbstoffe zu, benutzt zu diesen Erzeugnissen aber auch beschädigte oder abgenutzte Fabrikations-Gegenstände. Die so gewonnene weisse, schwarze oder farbige Masse kann zu allen Zwecken anstatt Elfenbein, Knochen, Horn, Ebenholz u. s. w. verwendet werden, sie lässt sich sägen, schneiden, drehen und poliren.

Die Verwendung des Kautschuk in der Zeugdruckerei[1]) hat sich bis jetzt aus verschiedenen Gründen nicht Bahn brechen können; neuerdings nun wollen sich die Engländer Hancock und Silver[2]) überzeugt haben, dass die Kautschuk- und Balatamilch[3]) ohne Lösungsmittel in der Kattundruckerei angewendet werden können und von den Uebelständen frei sind, welche den Lösungen des Kautschuk in Terpentinöl, Kohlentheerölen etc. anhaften. Wenn die importirte Milch dicker als nöthig ist, kann sie einfach durch Wasserzusatz verdünnt werden. Die Balata- oder Kautschukmilch wird durchgeseiht und mit den sehr fein gemahlenen Farbstoffen gemischt; wenn die Masse sehr concentrirt ist, so kann sie durch Wasser verdünnt werden. Beim Drucken auf Papier soll letzteres am besten nicht oder nur zum Theil geleimt sein; mit Balata oder Kautschuk bedruckte Tapeten lassen sich mit Schwamm und Seifenwasser reinigen.

Auf der Londoner Industrieausstellung des Jahres 1862 erregte ein aus Chloroform und Ricinusöl dargestelltes Produkt, das Parksin, Aufmerksamkeit, das hart wie Horn, aber biegsam und geschmeidig wie Leder und billiger als Guttapercha war. Neuerdings hat sich nun der Erfinder dieses Stoffes, A. Parkes[4]) (in Birmingham) verschiedene Substanzen patentiren lassen, die gelöste Schiessbaumwolle enthalten und in ihren Eigenschaften dem Parksin höchst ähnlich sind. Bei ihrer Darstellung verwendet er ein Lösungsmittel, das durch Destillation von Holznaphtha mit Chlorcalcium erhalten wird. Auf 1 Gallon (4,5 Liter) werden 2—6 Pfund geschmolzenes Chlorcalcium zugesetzt; je grösser der Zusatz, desto stärker ist das erhaltene Lösungsmittel. Zur Verwendung eignen sich die bei der Destillation zuerst übergehenden 75 Proc.; der in einem besondern Behälter aufgefangene

1) Jahresbericht 1855 p. 347.
2) Deutsche Industriezeit. 1866 p. 15.
3) Jahresbericht 1864 p. 617.
4) Deutsche Industriezeit. 1864 p. 15.

Rest kann bei der nächsten Operation mit frischem Naphtha und Chlorcalcium wieder zugesetzt werden. Der Rückstand von in Wasser gelöstem Chlorcalcium mit theerigen Theilen kann in einem offenen eisernen Gefäss erhitzt werden, um das Wasser zu verdampfen und das Chlorcalcium zu schmelzen, das dann wieder verwendet werden kann. Das so dargestellte Lösungsmittel wird mit Schiessbaumwolle in solchem Verhältniss gemischt, dass man eine teigige Masse erhält, die als wasserdichter Ueberzug von Kleidern, zu Blättern, Röhren etc., sowie zum Isoliren von Telegraphendrähten verwendet werden kann. Doch würde dieselbe an und für sich für viele Zwecke zu hart und spröde sein; man knetet sie daher mit Ricinus-, Baumwollensamen- oder einem ähnlichen Oel in je nach dem Zwecke verschiedenen Mengen zusammen. Nimmt man Ricinusöl im halben Gewicht der Schiessbaumwolle, so ist die Masse besonders geeignet zum Isoliren von Telegraphendrähten, sowie als wasserdichter Ueberzug von Geweben. Für gewisse Artikel können 5 Proc. Schellack, Kopal oder Animegummi zugesetzt werden, um die Härte der Masse zu vergrössern und die Farbe zu ändern. Das Holznaphta bei Darstellung des Lösungsmittels kann durch Alkohol, das Chlorcalcium durch Chlorzink oder Chlormangan, die Schiessbaumwolle durch ähnlich behandelte andere vegetabilische Stoffe ersetzt, auch kann die Masse ähnlich wie Guttapercha gefärbt werden. Um die Masse unverbrennlich zu machen, kann ihr Chlorzink oder wolframsaures Natron zugesetzt werden; 10 Proc. von einem dieser Salze verhindern das Brennen vollständig, doch ist auch schon ein viel geringerer Zusatz ausreichend, namentlich wenn Farbstoffe zugesetzt werden. Um eine besonders elastische Substanz zu erhalten, wird gelöste Schiessbaumwolle mit Oel, am besten Ricinus-, aber auch Baumwollsamen- oder Leinöl, verbunden, das mit Chlorschwefel behandelt worden ist. Je nach der gewünschten Elasticität wird das Oel mit 2—10 Proc. Chlorschwefel gemischt, der mit der gleichen Menge oder mehr Erdnaphtha oder Schwefelkohlenstoff versetzt ist, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, und von diesem Gemische werden der gelösten Schiessbaumwolle verschiedene Mengen je nach der gewünschten Elasticität, aber selten mehr als 20 Proc. zugesetzt. Auch das (oben erwähnte) Balatagummi kann so mit Chlorschwefel, gewöhnlich aber mit nicht über 5 Proc. behandelt und dann mit der gelösten Schiessbaumwolle vermischt oder auch für sich verwendet werden. Bei der Verarbeitung werden in den gewöhnlichen Fällen alle diese Mischungen durch Wärme in teigförmigen Zustand gebracht.

Dullo[1]) bespricht die verschiedenen Vorschläge Kautschuk zu lösen, ohne jedoch den bekannten Thatsachen eine neue beizufügen[2]).

Holzconservation.

Auf der im Jahre 1865 zu Cöln a/Rh. abgehaltenen Industrieausstellung[3]) hatten zwanzig Eisenbahnverwaltungen imprägnirte Schwellen von Eichen-, Kiefern-, Tannen-, Buchen- und Pappelholz ausgestellt, zu deren Imprägnirung Kreosot, Zinkchlorid, Kupfervitriol, Schwefelbarium, Quecksilbersublimat, Kochsalz und Wasserglas verwendet worden waren. Kreosot war von 6 Bahnen verwendet; die ältesten damit imprägnirten Hölzer waren (Cöln-Minden) seit 1839 bis jetzt in Gebrauch; die Kosten sind nicht überall und theils pro Kbkf., theils pro Schwelle angegeben; sie betrugen (Aachen-Düsseldorf-Ruhrort) $3^1/_4$ Sgr. pro Kbkf. und $6^2/_3$—13,6 Sgr. pro Schwelle. Zinkchlorid war von 4 Bahnen verwendet, die ältesten Schwellen waren seit 1849 bis jetzt im Gebrauch, die Kosten betrugen 2,4 bis 7,9 Sgr. pro Schwelle. Kupfervitriol war von 7 Bahnen und zwar fast durchgängig nach dem bekannten Boucherie'schen Verfahren angewendet; die ältesten Schwellen waren seit 1839 im Gebrauch; die Kosten betrugen 0,7—5 Sgr. pro Kbkf. und 5—10 Sgr. pro Schwelle. Schwefelbarium verwendet die Aachen-Düsseldorf-Ruhrorter Bahn, die Eichen- und Tannenschwellen seit 1852 bis jetzt im Gebrauch hat und die Kosten zu 5 Sgr. pro Kbkf. berechnet. Quecksilbersublimat verwenden die Main-Neckarbahn (Kiefernschwellen seit 1839 im Gebrauch kosten 8,4 Sgr. pro Schwelle); die Grossh. Badische Bahn (Kiefernschwellen, seit 1839 im Gebrauch, kosten 94 Sgr. pro Kbkmtr.) und Katz & Plumpp in Gernsbach bei Baden für die K. Würtemb., die Pfälz.-Ludwig.- und die Main-Weser-Bahn (kosten 2,6 Sgr. pro Kbkf., 6,9 Sgr. pro Schwelle). Kochsalz verwendet die Magdeburg-Cöthen-Leipziger Bahn, welche das Abfallsalz in Stassfurt benutzt. Dieselbe Bahn hat einige Schwellen mit Wasserglas imprägnirt, die aber bald als unbrauchbar entfernt werden mussten. Die Verschiedenheit der Preise erklärt sich dadurch, dass die weicheren, poröseren Holzarten mehr Masse aufsaugen als die härteren, festen, daher die Kosten für erstere stets höher sind, wogegen der niedrigere Preis des Holzes in Anschlag zu bringen ist, sowie durch die verschiedenen Methoden.

---

1) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1864 Nr. 48; Polyt. Centralblatt 1865 p. 208; Polyt. Notizblatt 1865 p. 90.

2) Vergl. Wagner, Handbuch der Technologie 1864 Bd. IV p. 162.

3) Dingl. Journ. CLXXVIII p. 416; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 375.

Ueber die **Kosten der Imprägnation** bringt die Zeitschrift des Vereins deutscher Eisenbahnverwaltungen[1]) nachstehende Zusammenstellung.

Imprägnirungs-material.	Unter Druck imprägnirt		Nicht unter Druck imprägnirt	
	Eichen.	Kiefern.	Eichen.	Kiefern.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Kreosot	7,0—13,5	14,6—23,0 (31,5)	9,0	—
Quecksilbersublimat	—	—	8,2 bis 10	
Kupfervitriol	—	3,6—8,0	2,2	2,0—9,6
Schwefelbarium und Eisenoxydul	4,4	7,0	—	2,6
Zinkchlorid	2,4—5,5	3,2—7,7 (12,5)	—	4,0

Als die zweckmässigste Imprägnirungsmethode ist die mit Kreosot unter kräftigem Druck anzusehen, die aber auch die theuerste ist (2—3mal so theuer als Zinkchlorid). Das Quecksilbersublimat scheint einen gleich günstigen Erfolg zu haben, ist aber ebenfalls sehr theuer ($2^1/_2$mal so theuer als Zinkchlorid). Die Imprägnirung mit Schwefelbarium und Eisenoxydul hat keine günstigen Resultate gegeben und ist als aufgegeben zu betrachten. Für Kupfervitriol und Zinkchlorid weichen die Erfahrungen sehr von einander ab, höchst wahrscheinlich weil verschiedene Methoden des Imprägnirens angewendet wurden. Jedenfalls ist das Imprägniren unter hohem Druck das zweckmässigste und verdient namentlich Zinkchlorid, so angewendet, Beachtung, zumal sich die Kosten für dasselbe verhältnissmässig niedrig stellen. Schliesslich ist nicht zu verkennen, dass die bisherigen Erfahrungen noch nicht derart sind, dass man eine bestimmte Imprägnirungsmethode als die unzweifelhaft beste bezeichnen könnte.

Bethell[2]), von welchem bekanntlich das Imprägniren des Holzes mit Kreosot (Carbolsäure) herrührt, liess sich im vorigen Jahre in Frankreich ein Verfahren patentiren, nach welchem in die Poren des Holzes Dämpfe gewisser Körper eingetrieben werden. Das Holz wird dazu in einen starken Cylinder, wie solche jetzt beim Kreosotiren gebraucht werden, gebracht, dieser luftdicht verschlossen und mittelst durch Dampfmaschinen getriebene Luftpumpen alle Luft entfernt, die im Cylinder sowie in den Poren des Holzes enthalten ist. Dann werden die Hähne an den Saugröhren der Luftpumpen abgesperrt

---

1) Zeitschrift des Vereines deutscher Eisenbahnverwaltungen 1865 Nr. 43; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1465; Deutsche Industriezeitung 1865 p. 457.

2) Bethell, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 395; Chem. Centralbl. 1865 p. 1023.

und der Hahn eines Rohres geöffnet, welches den Cylinder mit dem obern Theile der mit den Imprägnationsflüssigkeiten gefüllten Kessel in Verbindung bringt. Ist dann der Cylinder mit den Dämpfen gefüllt, welche aus den in diesen Kesseln enthaltenen Flüssigkeiten entwickelt werden, so sperrt man das betr. Verbindungsrohr ab und wendet starke, von Dampfmaschinen betriebene Saug- und Druckpumpen an, welche durch Röhren einerseits mit dem Cylinder, anderseits mit den Kesseln verbunden sind; diese Pumpen saugen die Dämpfe aus den Kesseln und drücken sie nach dem Cylinder und in die Poren des darin befindlichen Holzes. Die Stoffe, deren Dämpfe, man verwendet, sind allerlei mineralische und pflanzliche Theere, wie Gas-, Steinkohlen-, Holzkohlen-, Torf-, Petroleum- etc. Theer, alle Arten Kohlenwasserstoff-Oele, wie Steinkohlentheeröle, Naphthalin, Petroleum, Schieferöl etc. Ebenso können Stein- und Braunkohlen, bituminöse Schiefer, Torf, harziges Holz, Asphalt etc. verwendet werden.

Die im vorigen Jahresberichte [1]) bereits erwähnte Arbeit von Melsens [2]) über die Holzconservirung ist nun *in extenso* erschienen. A. F. Fragneau [3]) konstruirte einen lokomobilen Apparat zum Holzimprägniren nach Boucherie's Methode.

Ueber das Wesen des Hausschwammes [4]) und die gegen denselben angewendeten Mittel bringt die Zeitschrift für Bauwesen [5]) eine den Gegenstand erschöpfende Abhandlung.

Payen [6]) macht Mittheilungen über Holzconservirung durch Kupfer- und Eisenvitriol. Veranlassung dazu gab ihm ein von Morin übergebenes Rad, welches in einer Kupfermine zu San-Domingo in Portugal zum Schöpfen der Grubenwässer benutzt wurde und dessen Construktion auf ein Alter von mehr als 1400 Jahren zurückweist. Späne dieses Holzes werden braun gefärbt und verloren bei 100^0 0,1426 Wasser, was der hygroskopischen Feuchtigkeit von normalem Holz entspricht. Sie gaben 8,83 Proc. Asche, die 2,581 Eisenoxyd und 0,33 Kupferoxyd enthielt. Diese letztere Zahl entspricht 1,0368 krystallisirtem Kupfervitriol; da nun die scheinbare Dichte des getrockneten Holzes = 0,406 war, so enthielt demnach ein Kubikmeter

1) Jahresbericht 1864 p. 624.

2) Melsens, Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 29; Monit. scientif. 1865 p. 517.

3) A. F. Fragneau, Génie industriel 1865 Juin p. 294; Dingl. Journ. CLXXVII p. 360.

4) Jahresbericht 1859 p. 596.

5) Zeitschrift für Bauwesen 1865 p. 339; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865 p. 516.

6) Payen, Compt. rend. LVIII p. 1033; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 185; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1231.

406 . 1,0368 = 4,109 Kilogrm. Kupfervitriol, d. i. fast genau die Menge 5 bis 6 Kilogrm., wie sie sich als nützlich (?) während 15 Jahren bei Imprägnation von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen herausgestellt hat. Die in dem getrockneten Holze ferner enthaltenen 2,581 Eisenoxyd machen für 1 Kubikmeter 12,701 Kilogrm. dieses Oxydes, welches offenbar mit zu dieser auffallenden Conservirung beigetragen hat. Die äusserste Schicht gab nach dem Trocknen und Verbrennen 21,7 Proc. einer rothbraunen Asche, die 10,4 Eisenoxyd und 0,6 Kupferoxyd enthielt. Ein Span, während 26 Stunden in kaltes Wasser gelegt, machte dieses sauer und gab an dasselbe die Sulfalte von Eisen und Kupfer ab. Die wässerige Lösung trübt sich bei Erhitzung gegen 80⁰ und giebt nach dem Kochen einen rothgelben Niederschlag von basischschwefelsaurem Eisenoxyd; im Filtrat ist Eisenoxyd und Kupferoxyd enthalten. Um alle löslichen eisenhaltigen Verbindungen auszuziehen, wurde das Holz so lange mit warmem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser weder Säure noch Metallverbindungen enthielt; dann wurde die Hälfte des Holzes mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Säure und 10 Vol. Wasser) in der Kälte behandelt, wodurch eine Menge Eisenoxyd ausgezogen werden konnte. Die andere Hälfte des gewaschenen und getrockneten Spans wurde verbrannt; die Asche behielt die Form des Stücks bei, betrug 3,4 Proc. und bestand hauptsächlich aus Eisenoxyd, enthielt aber kein Kupferoxyd mehr. Durch das anhaltende Waschen mit Wasser konnte also alles schwefelsaure Kupfer ausgezogen werden, während das basische Eisenoxydsulfat mit der Holzfaser verbunden blieb. Das Holz hatte also in fortwährender Berührung mit den sauren metallhaltigen Grubenwässern nicht nur bedeutende Mengen Metallsalz aufgenommen, sondern auch einen Theil davon in den unlöslichen Zustand wie basisches Eisenoxydsulfat, übergeführt. Diese ausserordentlich lange Conservirung ist ohne Zweifel auch dem Umstande mit zuzuschreiben, dass das Holz fortwährend der Einwirkung dieser Salze oder der Feuchtigkeit ausgesetzt war; jedenfalls würde es beim Liegen an der Luft, wo Trockne und Feuchtigkeit abwechseln, nicht so lange conservirt geblieben sein. Der Verf. erinnert dabei an ähnliche Beobachtungen in anderen Bergwerken. So schreibt schon 1719 Pallas, dass man das Holz in den Erzgruben dadurch conservirt, dass man es mit Eisenvitriol tränkt und dann durch Eintauchen in Kalkwasser den Vitriol zersetzt. Das Holzwerk in den Salzbergwerken zu Hallein bei Salzburg zeigt gleichfalls eine solche ausserordentliche Dauerhaftigkeit, es mag wol schon vor Anfang der christlichen Zeitrechnung in den dortigen Gängen eingesetzt worden sein. Hierzu bemerkt Morin[1]), dass er mehrere solche in den Gru-

1) Morin, Compt. rend. LVIII p. 1035; Journ. für prakt. Chemie XCV p. 186; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1232.

ben von San-Domingo gefundene Räder an die Luft gelegt, also der abwechselnden Einwirkung von Trockne und Feuchtigkeit ausgesetzt habe und dass sie dadurch rasch total zerstört worden seien.

In der Wochenschrift des niederösterreichischen Gewerbevereins [1]) findet sich die Beschreibung eines Verfahrens, Holz plastisch zu machen. Sie besteht darin, dass man verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter einem Drucke von beiläufig zwei Atmosphären durch die Holzzellen presst. Diese Imprägnirung muss eine Zeit lang, je nach der Natur des Holzes, fortgesetzt werden. Die Rinde wird vorher nicht entfernt, und durch eine sehr einfache Einrichtung wird die Flüssigkeit an einem Ende des Stammes eingeführt und dringt zu dem anderen wieder heraus. Wenn das Holz, während es noch nass ist, dem Drucke ausgesetzt wird und man die Zellen früher mit Wasser ausgewaschen hat, kann sein Volumen auf ein Zehntel des ursprünglichen reducirt werden; die Fasern lassen sich in engste Berührung bringen, ohne zerbrochen oder zerrissen zu werden, und wenn sie trocken sind, zeigen sie kein Bestreben, sich wieder zu trennen. Wird in Farben gepresst, so lassen sich deren Details mit der grössten Schärfe und der vollkommensten Genauigkeit darstellen. Imprägnation auf diese Weise lässt sich für eine Menge von Zwecken gebrauchen. Wenn man das Holz nach der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure mit Wasser auswäscht und trocknet, lässt es sich mit merkwürdiger Leichtigkeit schneiden und entspricht besonders den Zwecken des Bildhauers. Das Trocknen geschieht, indem man Luft bei einer Temperatur von beiläufig 36 ^{0} C. durch die Zellen presst. Die Feuchtigkeit wird auf diese Weise mit grosser Geschwindigkeit weggeführt, und da die Contraktion eine gleichförmige durch die ganze Masse ist, entstehen keine Sprünge. Auf dieselbe Weise lassen sich auch Farben oder Substanzen, welche vor Fäulniss schützen sollen, durch die ganze Holzsubstanz leiten. Wasserglas oder frisch gefällte Kieselsäure machen es sowol sehr dauerhaft, als auch durchaus unverbrennlich.

Zu der im vorigen Jahresberichte [2]) beschriebenen Methode von Latry u. Co. in Paris, künstliches Holz zu Kunstschreinerarbeiten etc. durch Pressen aus Sägespänen und Blutalbumin darzustellen, bemerkt Wiederhold [3]), dass die Fabrikation von geformten Gegenständen sich viel einfacher bei Anwendung des sogenannten Holzzeuges stellen werde. Das in Tüchern gepresste und getrocknete

---

1) Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1865 p. 502; Polyt. Notizbl. 1865 p. 223.

2) Jahresbericht 1864 p. 624.

3) Wiederhold, Gewerbebl. für Kurhessen 1865 Nr. 35; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 233; Dingl. Journ. CLXXVI p. 482; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 275.

Holzzeug, in der Form, in welcher es an die Papierfabriken verkauft wird, besitzt schon durch das einfache Pressen eine überraschend grosse Festigkeit, die noch erhöht wird, wenn man die gepresste Holzmasse mit einer dünnen Leimlösung imprägnirt oder das Holzzeug selbst aus einer Leimlösung auspresst. Die Holzzeugmasse füllt die Formen genau aus; die gepressten Gegenstände erhalten nach dem Trocknen einen Anstrich von dick eingekochtem Leinölfirniss, der siedend aufgetragen wird, und werden durch diese Behandlung, die einige Male wiederholt wird, völlig widerstandsfähig gegen die Einwirkung des Wassers. Nach dem Trocknen können sie geschliffen und polirt oder mit Oelfarbe überstrichen und mit einem Lackfirniss versehen werden, auch kann durch Färben und Beizen jede beliebige Färbung ertheilt werden; die Beize muss natürlich vor dem Imprägniren mit Leinölfirniss angewendet werden, am besten, wenn auch nicht nothwendig, vor dem Pressen in die Formen. — Wiederhold erklärt sich zu weiterer Auskunft über diese neue Verwendungsart des Holzzeuges bereit. Die Holzzeugfabrik Marienthal bei Ocker am Harz stellt bereits verschiedene Gegenstände aus Holzzeug dar.

Ueber die Fabrik gefärbter und präparirter Hölzer von Sperl und Hagen auf der Fürther Kreuzung bei Fürth bringt die Fürther Gewerbezeitung [1]) Notizen.

1) Fürther Gewerbezeit. 1865 p. 27.

VIII. Gruppe.

Leucht- und Heizstoffe.

---

a) Beleuchtung.

Talg und fette Säuren.

Aus H. L. Buff's Inaugural-Dissertation: „Ueber die Fette und die Fabrikation der Fettsäuren" [1]), aus welcher im vorigen Jahresberichte [2]) bereits Notizen gegeben wurden (in welche sich leider einige unliebsame Fehler eingeschlichen haben, d. Red.), seien nachträglich noch angeführt *a*) des Verf.'s Verfahren zum Ausschmelzen von Talg und *b*) seine Beobachtungen über das Verhalten der festen Fettsäuren beim Zusammenschmelzen. Was das Talgausschmelzen betrifft, so empfiehlt der Verf. [3]) folgendes Verfahren, welches einen schmiedeeisernen Kessel verlangt, der stehend eingemauert, mit einem Mannloche in der Mitte des Kessels, einem kleinen Hahn am unteren Ende, einem grossen Hahn am oberen Ende und ebendaselbst mit zwei Oeffnungen für Rohre versehen ist. Das eine Rohr ist dazu bestimmt, Dampf in den Kessel zu leiten, das andere Rohr dient dazu, den Inhalt des Kessels abzublasen. Der Hahn am unteren Ende dient ebenfalls zum Entleeren des Kessels. Das Mannloch ist, so lange der Kessel im Gebrauche ist, geschlossen. Durch den grossen Hahn am oberen Boden des Kessels wird der zerschnittene Talg eingefüllt und nachdem

---

1) H. L. Buff, Ueber die Fette und die Fabrikation der Fettsäuren, Göttingen 1863.

2) Jahresbericht 1864 p. 647.

3) A. a. O. p. 15; ferner *in extenso* oder auszugsweise mitgetheilt: Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1864 p. 273; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 78; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 183; Dingl. Journ. CLXXVI p. 143; Polyt. Centralbl. 1865 p. 489; Polyt. Notizbl. 1865 p. 94; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 115.

alle Oeffnungen mit Ausnahme des grossen Hahns, welcher geöffnet bleibt, geschlossen sind, wird Dampf von 4 bis 5 Atmosphären Spannung eingelassen. Das Dampfzuleitungsrohr reicht bis auf den Boden des Kessels, bildet daselbst einen Ring und entströmt demselben der Dampf aus vielen kleinen Oeffnungen. Der Dampf durchstreicht den Rohtalg, erhitzt denselben und treibt die Luft aus dem Kessel. Sobald Dampf aus dem nicht ganz geschlossenen grossen Hahn austritt, wird derselbe ebenfalls geschlossen. Nach einiger Zeit ist in dem Fettkessel derselbe Druck wie in dem Dampfkessel und tritt nun nur noch Dampf aus letzterem nach Maassgabe der Condensation in den Fettkessel. Dieser muss, um die Condensation und den Verbrauch an Brennmaterial möglichst einzuschränken, mit schlechten Wärmeleitern umgeben sein. Das Ausschmelzen ist in höchstens 1 Stunde beendigt. Durch Schliessen eines Hahnes am Dampfzuleitungsrohre wird der weitere Zutritt von Dampf gehindert. Nachdem der Druck im Fettkessel nachgelassen hat, wird die am Boden des Kessels befindliche Leimlösung vermittelst des unteren Hahnes abgelassen. Dieselbe kann als Dünger benutzt werden. Das Fett wird durch denselben Hahn in tiefer gelegene Räume abgelassen oder in höher gelegene Räume durch das Abblaserohr geblasen [1]).

---

1) *Berichtigung.* S. 647 des Jahresberichtes für 1864 findet sich die Angabe, dass in meiner Dissertation über die Fette etc. Achard's Verdienste um die Schwefelsäureverseifung und der epochemachenden Arbeiten Berthelot's nicht gedacht sei. Obgleich den Lesern dieses Berichtes wenig daran gelegen sein kann, zu wissen, welche historische Thatsachen mir zu einer Einkleidung für die Mittheilung einiger Beobachtungen über das Verhalten der Fette und über die Fabrikation der fetten Säuren dienlich gewesen sind, so veranlasst mich die oben erwähnte Bemerkung doch zu folgenden Anführungen.

Es findet sich in meiner Dissertation S. 4 und 5:

„Die ersten Versuche über das Verhalten der Schwefelsäure zu den Fetten scheint Achard vor 1780 angestellt zu haben. Derselbe berichtet, dass wenn man concentrirte Schwefelsäure mit fetten Oelen zusammenmischt, Erhitzung und Aufschäumen entstehe, die Säure sich in schweflige Säure verwandle, das Oel verkohle, von bitterlichem Geschmack und in Weingeist löslich werde. Gebe man die Schwefelsäure vorsichtig und langsam zu dem Oele, so bilde sich eine „saure Seife“, welche löslich in Wasser sei.“

S. 10 und 11:

„Nachdem die Produkte der Zersetzung der Fette festgestellt waren, harrte immer noch die Frage, in welcher Art das Glycerin und die Säuren in den Fetten verbunden seien, einer bestimmten und entscheidenden Beantwortung. Durch die Synthese der Fette aus den fetten Säuren und dem Glycerin hat Berthelot diese Frage beantwortet. Obgleich schon früher einige Verbindungen von Glycerin mit Säuren bekannt waren, z. B. die Glycerinschwefelsäure, die Glycerinphosphorsäure und buttersaures Glycerin, so wurde doch erst durch Berthelot, so weit wir jetzt die Verhältnisse übersehen, der Schlussstein zur Erkenntniss der Beziehungen des Glycerins zu

Bezüglich des Verhaltens der festen Fettsäure beim Zusammenschmelzen theilt H. L. Buff[1]) folgende Beobachtungen mit, die für die Fabrikation von Stearinkerzen nicht unwichtig sind. Gottlieb[2]) hatte seiner Zeit beobachtet, dass wenn die sogenannte Margarinsäure, deren Schmelzpunkt bei 60° C. liegen sollte, mit etwas Stearinsäure gemischt wurde, der Schmelzpunkt der Mischung unter 60° fällt. Heintz[3]) fand, dass ein Gemisch von etwa 10 Proc. Stearinsäure und 90 Proc. Palmitinsäure den Schmelzpunkt der Margarinsäure und die sonstigen Eigenschaften derselben zeigt. Derselbe entwarf folgende Tabelle über das Verhalten von Gemischen der Palmitin- und Stearinsäure:

Schmelzpunkt.	Zusammensetzung der Mischung.		Art zu erstarren.
	Stearins.	Palmitins.	
67°,2 C.	90	10	schuppig krystallinisch,
65°,3	80	20	fein nadelig krystallinisch,
62°,9	70	30	„ „ „
60°,1	10	90	schön grossnadelig krystallinisch,
57°,5	20	80	sehr undeutlich nadelig,
56°,6	50	50	grossblätterig krystallinisch,
56°,3	40	60	„ „
55°,6	35	65	unkrystall. wellig glänzend,
55°,2	32,5	67,5	„ „ „
55°,1	30	70	„ „ glanzlos (?)

Obgleich die Erniedrigung des Schmelzpunktes den Werth des Gemisches für die Fabrikation von Kerzen verringert, so sind doch die

---

den fetten Säuren geliefert. Indem Berthelot wasserfreies Glycerin und wasserfreie Säuren in verschlossenen Gefässen einer höheren Temperatur aussetzte, stellte er Verbindungen dar, in welchen ein, zwei oder drei Molecule Säure mit einem Molecul Glycerin, unter Austritt von ein, zwei oder drei Moleculen Wasser vereinigt waren. Die Verbindungen, zu welchen drei Molecule Säure verwandt waren, erkannte derselbe als identisch mit den in der Natur vorkommenden Fetten. Schon früher, im Jahre 1852, hatte P. Duffy gezeigt, dass bei der Verseifung von fast reinem Stearin auf jedes Molecul Stearinsäure ungefähr ein Atom (C) Kohlenstoff austrete und dass also auf ein Molecul Glycerin drei Molecule Stearinsäure aus dem Stearin gebildet würden. Heintz stellte nach Berthelot's Methode künstliches Stearin dar und fand ebenfalls, dass bei der Zersetzung desselben, auf ein Molecul Glycerin drei Molecule Stearinsäure gebildet würden." etc. etc.

Göttingen, 21. Juni 1865. H. L. Buff.

1) H. L. Buff, Ueber die Fette, Göttingen 1863 p. 21; ferner: Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1864 p. 273; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 65; Dingl. Journ. CLXXVI p. 144; Polyt. Centralblatt 1865 p. 414; Polyt. Notizbl. 1865 p. 109.

2) Gottlieb, Ann. der Chemie und Pharm. LVII p. 33 (auch Journ. für prakt. Chemie LXVI p. 7).

3) W. Heintz, Journ. für prakt. Chemie LXVI p. 8.

sonstigen Veränderungen, welche die fetten Säuren beim Zusammenschmelzen erleiden, der Art, dass daraus gegossene Kerzen, wie Kopp bemerkt, kein schönes Ansehen haben können. Das Gemisch der Säuren ist wenig krystallinisch bis amorph und dieses ist der Grund, wesshalb sich aus der halb erstarrten Masse nichtkrystallinische, dichte Kerzen giessen lassen. Kerzen aus reinen Fettsäuren sind weich, zerreiblich, nicht durchscheinend und besitzen keinen Glanz; Kerzen aus einem Gemisch von fetten Säuren sind hart, glänzend und durchscheinend. Endlich kommt hierbei noch ein Punkt, das Verhalten der Säuren gegen neutrale Fette, in Frage. Werden reine Stearinsäure oder Palmitinsäure mit solchen zusammengeschmolzen, so scheiden sich dieselben beim Erstarren krystallinisch aus, die *gemischten* Säuren dagegen trennen sich weniger leicht von den neutralen Fetten, es erstarrt vielmehr in diesem Falle die ganze Masse als ein homogenes Gemisch. Dieses Verhalten erlaubt, den gemischten Säuren zur Fabrikation von geringeren Sorten Kerzen, neutrale Fette zuzusetzen.

In Widerlegung einer Angabe von H. L. Buff[1]), dass die destillirten festen Fettsäuren krystallinischer, weicher, weniger dicht, nicht so durchscheinend, nicht so politurfähig und von weniger reiner Farbe, als die nicht destillirten fetten Säuren seien, bemerkt L. Danskwerth[2]) (in St. Petersburg), dass die destillirten Säuren vielmehr eine in das Bläuliche stechende Weisse von einer Reinheit besitzen, wie auf andere Weise dargestellte Fettsäuren sie niemals zeigen und dass die Durchsichtigkeit gerade ihr Hauptvorzug im Vergleich mit den auf dem Wege der Verseifung dargestellten ist, welcher den Lichtern aus jenem ein schöneres und angenehmeres Ansehen verleiht. Der Grund, warum die Verseifungskerzen im Vergleich zu den Destillationskerzen eine grössere Härte und Politurfähigkeit besitzen, liege darin, dass die Destillationssäure frei von Kalk ist, während die Verseifungssäure eine sehr geringe Menge Kalkseife enthält; um den Destillationskerzen die Härte und Politurfähigkeit der Verseifungskerzen zu ertheilen, brauche man nur die zu jenen verwendete Stearinsäure auf sehr wenig schwachem Kalkwasser zu kochen.

H. Mège-Mouriès[3]) macht über sein Verfahren der Darstellung der Fettsäuren[4]) weitere Mittheilungen, nachdem uns

---

1) H. L. Buff, Ueber die Fette, Göttingen 1863 p. 49 (vergl. auch Dingl. Journ. CLXXIII p. 65).

2) L. Danskwerth, Dingl. Journ. CLXXVII p. 159; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1222; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 338.

3) H. Mège-Mouriès, Compt. rend. LX p. 735; Monit. scientif. 1865 p. 411; Dingl. Journ. CLXXVII p. 160; Polyt. Centralblatt 1865 p. 1216.

4) Jahresbericht 1864 p. 640.

die Ergebnisse eines fabrikmässigen Betriebes vorliegen (eine Fabrik in der Nähe von Paris liefert nach dem neuen Verfahren täglich 1500 Kilogr. Fettsäure). Die neue Verseifungsmethode gründet sich auf die Eigenschaft der Fette, im emulsirten oder kugelförmigen Zustande (*état globulaire*) kochsalzhaltige Natronlauge aufzunehmen, ohne darin zu zerfliessen. Durch diese Einführung der sogenannten globulären Verseifung, d. i. der Verseifung der in den kugelförmigen Zustand versetzten Fette, lassen sich in den verschiedenen Stadien einer einzigen Operation sämmtliche Wirkungen hervorbringen, die nach den früheren Verfahrungsweisen ungeachtet des langwierigen, verwickelten und schwierigen Processes nur unvollkommen zu erzielen waren. Die neue Methode hat überdiess den Vorzug, dass bei ihrer Anwendung die früher unvermeidlichen Verluste wegfallen, dass folglich ein höheres Ausbringen erlangt wird, sowie endlich, dass mittels derselben alle Seifensorten dargestellt werden können, welche die ausnahmsweisen Eigenschaften besitzen, die man den zum Export bestimmten Produkten mittelst vervielfältigter Laugen ertheilt. Bezüglich der Stearinsäure ist Folgendes zu bemerken: Hier liegt der Unterschied zwischen den vollkommenen und unvollkommenen Seifen klar vor Augen. Denn während eine vollkommene, d. i. vollständig verseifte Talgseife 60 bis 65 Proc. Stearinsäure (des Handels) giebt, so erhält man aus demselben Talg, wenn derselbe unvollständig verseift worden, nur 45 bis 48 Proc. Bisher hatten die Fabrikanten die Wahl zwischen zwei Hauptmethoden. Die erste ist auf die Verseifung durch Oxyde, die andere auf die Verseifung durch Säuren (Schwefelsäure) gegründet; bei jener findet weniger Verlust statt und es fallen Produkte von besserer Qualität, aber in geringerer Quantität; bei letzterer hingegen ergeben sich grössere Verluste, die Produkte sind weniger geschätzt (?), aber man erhält mehr Stearinsäure. Ueberdiess sind bei der letzteren Methode die mit der Destillation der Fettsäuren verbundenen Umständlichkeiten, Gefahren und Kosten nicht ausser Acht zu lassen. Ein neues Verfahren, welches die Vorzüge des einen der bisher gebräuchlichen ohne die Nachtheile des anderen besässe, vermöchte offenbar beide zu verdrängen. Die Erreichung dieses Zieles beansprucht des Verf.'s mit Natron oder einer anderen Base ausgeführte Globularsaponifikation. Bei Anwendung von Natron hat man zur Ausführung der erforderlichen sehr einfachen Operationen nur wenig Brennmaterial, wenig Handarbeit und wenig Apparate nöthig; das gebildete reine schwefelsaure Natron lässt sich ohne Kosten gewinnen und dadurch stellt sich der Aufwand für das Verfahren ebenso niedrig, wie für die billigsten Verseifungsmethoden. Ueberdiess ist der Verlust an Fettsäuren gleich Null, ferner erhält man die ganze Menge der in dem Fette enthaltenen Stearinsäure, somit 3 Proc. mehr als durch die

Destillation; endlich — und dies ist besonders wichtig — erzielt man eine nicht oxydirte Oelsäure, womit sich leicht eine Seife darstellen lässt, welche mit den Marseiller Seifen in Bezug auf angenehmen Geruch, auf sonstige gesuchte Eigenschaften, sowie hinsichtlich der Ergiebigkeit des Ausbringens concurrirt. Letzteres Resultat ist in der jetzigen Zeit, wo einerseits die Stearinsäure von den flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen (Petroleum, Solaröl, Paraffin) immer mehr verdrängt wird, andererseits der Verbrauch an Seife mit dem zunehmenden Wohlstande der Massen fortwährend steigt, gewiss ein grosser Vortheil. Bei dieser Sachlage muss nach Chevreul's und nach des Verf.'s Ansicht der Fabrikant zur Erlangung eines festen Bodens als hauptsächliches Ziel die Darstellung einer guten Seife, und erst in zweiter Linie die Erzeugung von Stearinsäure anstreben.

Henkel[1]) (in Tübingen) veröffentlicht eine Abhandlung über die vegetabilischen butter- und talgartigen Fette der Tropengegenden, besonders den Pflanzentalg von Borneo und China. Wir verweisen auf die keinen Auszug gestattende Arbeit. J. B. Batka[2]) macht Mittheilungen über das Wachs der Sumachineen.

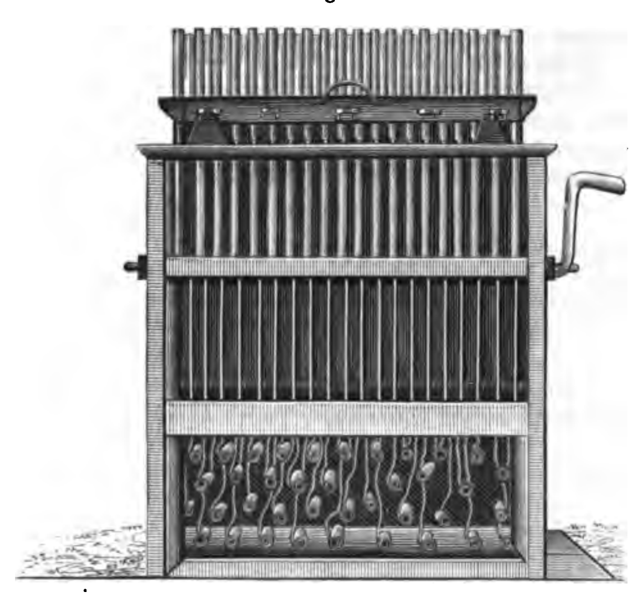
Kerzengiessmaschinen. Nachträglich sei noch die von F. Saase[3]) in Deutschland eingeführte amerikanische Giessmaschine beschrieben. Diese Maschine (Fig. 35) hat folgende Einrichtung. Ein hölzernes, 3 Fuss 2 Zoll langes, 3 Fuss 4 Zoll hohes und 2 Fuss breites Gestelle ist in 3 Abtheilungen von oben nach unten getheilt. Die unterste Etage oder Abtheilung ist der Länge nach durch ein Bret in 2 Theile getheilt und enthält durch beide Theile gehende Rollen oder Spulen, auf denen der zu verwendende Docht aufgewunden ist. Die Dochte werden durch ein, die unterste Abtheilung bildendes Bret mittelst runder Löcher in die mittelste Abtheilung geführt, wo sie von langen Blechröhren von ca. $^1/_4$ bis $^3/_8$ Zoll Stärke aufgenommen und durch die in der obern Abtheilung befindlichen Lichtformen bis zur üblichen Höhe geführt werden. Die Blechröhren der 2. Abtheilung sind um deswillen einer der beachtenswerthen Theile der Maschine, weil durch sie die fertig gegossenen Lichter aus den Formen in die Höhe gehoben werden. Sie stützen oberhalb nämlich einen kleinen, den Schluss der Form bildenden Zinnkegel, der, genau schliessend, zugleich den Kopf des Lichtes formt und der lose in dem untern Ende der Form liegt. Durch eine an der Seite der Maschine

1) Henkel, aus dem N. Jahrbuch für Pharmacie durch Buchner's Repertor. XIV p. 153.
2) J. B. Batka, Chem. Centralbl. 1865 p. 12.
3) F. Saase, Deutsche Industriezeit. 1861 p. 100.

angebrachte Zahnstange mit Getriebe wird nun, mit Hülfe einer Kurbel, der unter den Blechröhren befindliche Boden mit diesen zugleich in die Höhe gehoben und so nach und nach das Licht aus der Form nach oben herausgedrückt. Die jetzt frei erscheinenden Lichte nimmt eine mit beweglichen Charniren versehene Klemme auf, die Blechröhrchen kommen in ihre frühere Stellung, der Docht wird oben abgeschnitten, die mit den Formen verbundenen gusseisernen Tröge werden wieder mit geschmolzenem Talg gefüllt und die Lichte aus der Klemme auf einen bereit stehenden Tisch abgelegt. So geht das Giessen fort, indem sich von den Rollen immer so viel Docht abwickelt, als nöthig



Fig. 35.



ist. Diese ganze Operation geschieht in einem Zeitraume von 3 Minuten. Jede Maschine bis zu 18r. enthält 96, kleinere Sorten bis zu 120 Formen und zwar in zweimal je zwei Reihen; zur vollständigen Bedienung wird ein Arbeiter erfordert. Dadurch, dass keine Maschine 3 Minuten leer zu stehen braucht und sofort ohne Aufenthalt wieder gefüllt werden kann, sind auch nicht viel Formen erforderlich; diese bleiben dabei in stets gutem Stande und bedürfen so leicht keines Umgusses. Ist ein Umgiessen nöthig, so sind die Formen auszuschrauben und nach dem Umgiessen wieder einzuschrauben, was ohne die übrige Einrichtung zu beeinträchtigen, sehr leicht geschehen kann.

Die übrigen Vortheile, welche diese Maschine gewährt, erhellen aus Folgendem: Bei Benutzung derselben bedarf man blos den achten Theil der Formen, den achten Theil der Arbeitskraft und den vierten Theil des Raumes, als beim gewöhnlichen Giessen; es kann zu jeder Jahreszeit mit derselben Schnelligkeit gegossen werden; man bedarf eines weit geringeren Betriebscapitales als beim bisherigen Verfahren; Vorräthe aufzuhäufen ist nicht nöthig, indem durch die ausserordentliche Leistungsfähigkeit der Maschine die grössten Massen Kerzen in sehr kurzer Zeit hergestellt werden können. Da die Formen in einem mit Zink ausgeschlagenen, wasserdichten Behälter, der die oberste Abtheilung der Maschine bildet, stehen, so können die Formen beim Giessen mit Stearin durch warme Luft, Dampf oder heisses Wasser erwärmt, hingegen aber auch beim Giessen mit Talg im Sommer durch kaltes Wasser etc. abgekühlt werden. Die Maschine gewährt ferner den Vortheil, dass den Kerzen jedes beliebige Gewicht gegeben werden kann, indem man mittelst des Getriebes die Kerzen $^1/_8$ zollweise bis zu $1^1/_2$ Zoll kürzer giessen kann, ohne dabei eine Einbusse an Dochten zu erleiden — eine Maassnahme die sonst nur durch Abstutzen und in Folge dessen mit Verlust an Dochten und an Giessmaterial zu erlangen ist.

Ausser den Giessmaschinen von Seeger & Comp.[1]) und den von Riedig[2]) ist eine neue derartige Maschine von C. Haffner Sohn[3]) in Thann (Bas-Rhin) construirt worden. Fig. 36 zeigt die Maschine im Aufriss, Fig. 37 im Grundriss, wobei einerseits die frühere Anordnung der Klemmer für die fertigen Kerzen, anderseits die neuere dargestellt ist, Fig. 38 im Querschnitt nach der Mitte und Fig. 39 in einem andern Querschnitt, um die Anordnung des Wagens zur gleichzeitigen Darstellung verschieden langer Kerzen erkennen zu lassen. Der geschmolzene Talg wird in die Tröge *A* gegossen, in deren Boden die verticalen Formen *B*, bestehend aus einer Blei-Zinn-Legirung, eintreten, welche parallel zu einander in gleichen Abständen in dem mit kaltem Wasser gefüllten Kasten *D* stehen und in diesem unten wasserdicht eingeschraubt sind. In diese Formen sind mit sanfter Reibung die gleichfalls aus einer Blei-Zinn-Legirung bestehenden Formen *C* für die Käppchen des Lichtes eingepasst, deren jede mit einem gelötheten Kupferrohr *l* verbunden ist. Letzteres ist unten ausgebaucht (Fig. 40) und ist mit einem gewissen Spielraum mit der Eisenkapsel *m* verbunden; die Kapsel ist auf die hohe Stange *J* geschraubt, durch

---

1) Jahresbericht 1861 p. 647.

2) Jahresbericht 1864 p. 648 (weitere Bemerkungen über Riedig's Maschine in Deutsche Industriezeit. 1865 p. 432).

3) Bullet. de la société industrielle de Mulhouse XXXIV p. 473; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 184; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 412.

welche der Docht geht. Die Stange *J* ist unten mit Schraubengängen versehen und wird durch zwei Muttern *j* auf der horizontalen Plattform *I* gehalten, so dass alle Stangen leicht auf dieselbe Länge eingestellt werden können, was für den guten Gang der Maschine von Wichtig-

Fig. 36.

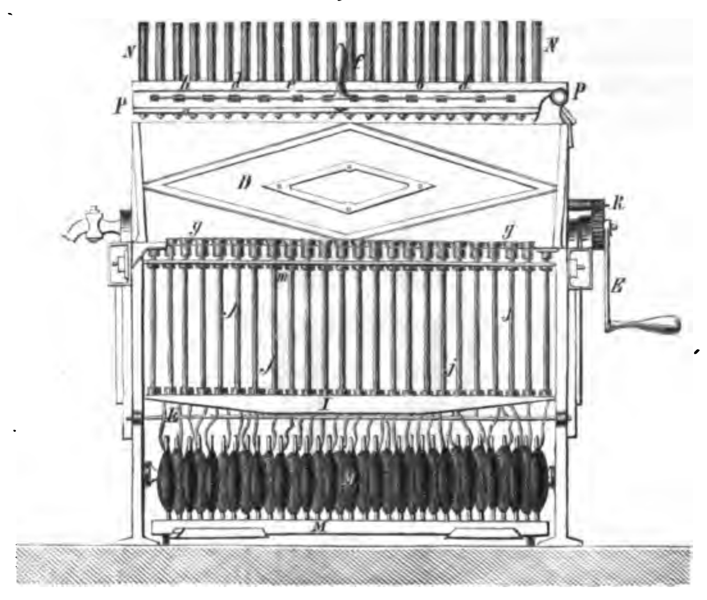
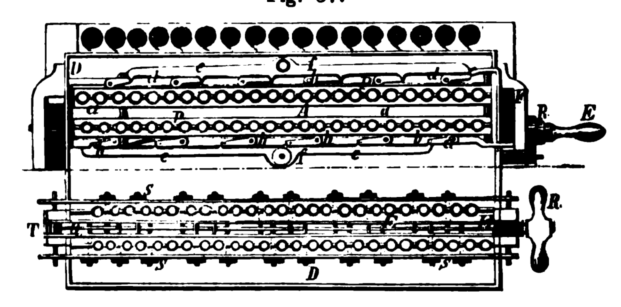


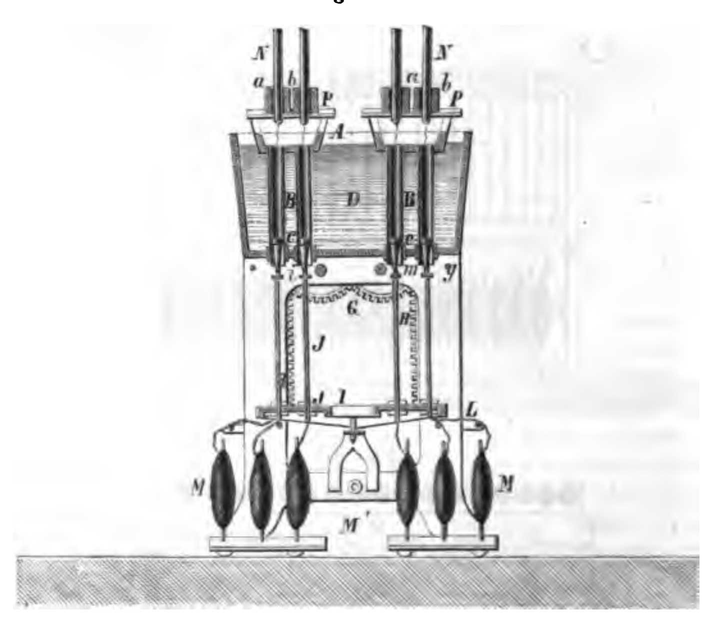
Fig. 37.



keit ist. Die Plattform *I* wird, wenn die gegossenen Kerzen estarrrt sind, mittelst der verticalen Zahnstangen *H*, der Räder *G* und des Zahnrades *R* durch die Handkurbel *F* in Bewegung gesetzt. Durch das Sperrrad *R* und einen Sperrhaken kann sie in der bestimmten

Höhe festgehalten werden. Die Dochtspulen *M* stehen auf dem Wagen *M'*, die, um leichter beweglich zu sein, mit Rollen versehen sind. Wie Fig. 36 und 37 (obere Hälfte des Grundrisses) zeigen, werden die fertigen Lichter *N* durch die aus zwei Holzschienen *a b* (Fig. 41) bestehenden Klemmer *P* festgehalten, die mit Barchent gefüttert sind. Der Theil *b* wird von *a* durch Federn abgedrückt, kann diesem aber mittelst des Hebels *e*, der mit dem Griffe *f* gehandhabt wird, und der um *h* drehbaren Excenter *d* genähert werden. Fig. 37 zeigt die Klemmer geschlossen; geöffnet sind sie, wenn die Excenter *d* die diametral entgegengesetzte Lage einnehmen.

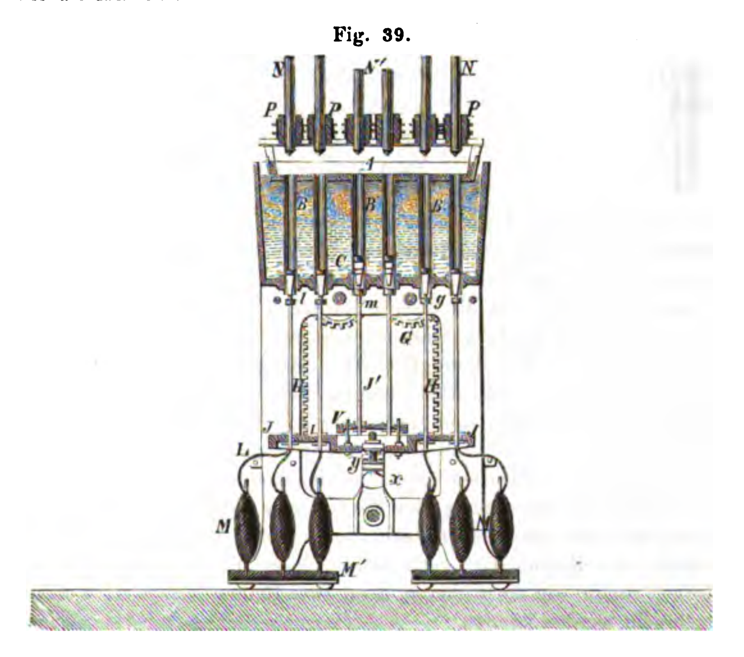
Fig. 38.



Bei der neuen Anordnung sind die Backen ähnlich, aber die Hebel durch eine Zugstange *Q* zwischen den Theilen *a b* und *a' b'* (Fig. 37 untere Hälfte und Fig. 41) ersetzt, so dass die Backen einander mittelst des Handgriffes *R'* und der Daumen *E* genährt werden können. Die Theile *b* und *b'* sind durch Bolzen *s*, *a* und *a'* durch Bolzen *s'* verbunden; Spiralfedern, die auf diesen Bolzen sitzen, drücken die Theile *a b* und *a' b'* aus einander, wenn sie nicht durch die Daumen einander genähert werden. Das ganze Backensystem kann um das Charnier *T* (Fig. 39) gedreht werden. Bei der Construktion

Fig. 39, welche gleichzeitig Kerzen von verschiedener Länge zu giessen gestattet, ist die Plattform *I*, welche die hohlen Stangen *J'* trägt, mit einer zweiten Plattform oder einem Wagen *V* verbunden, der mittelst der Schrauben *x* mehr oder weniger hoch über die erstere gestellt werden kann. In seiner untern Stellung wird der Wagen *V* von den Schrauben *x* getragen, hebt sich aber die Plattform *I*, so setzen sich die Rippen am untern Theil des Wagens auf den Boden *y* derselben auf und der Wagen wird gehoben. Da die Stangen *J'* ebenso lang sind wie die Stangen *J*, so sind die Kerzen *N'*, wenn sie von den Klemmern *P* ergriffen werden, mit ihren unteren Enden ebenso hoch wie die Kerzen *N*.

Fig. 39.



Ist beim Gebrauch der Maschine ein Guss erstarrt, so werden die Kerzen mittelst der Plattform *I* gehoben und dadurch zugleich die für den folgenden Guss nöthigen Dochte nachgezogen; ist dieser Guss wieder erstarrt, so schneidet man die Dochte oben ab und nimmt den ersten Guss weg. Zum Erkalten der Kerzen genügt in Folge der Verwendung von kaltem Wasser $^1/_2$ Stunde und die in den warmen Monaten dargestellten Kerzen sind ebenso gut wie in den kalten dargestellte. Bei den ersten aus Amerika nach Frankreich gebrachten Maschinen waren die Formen von oben nach unten in den Boden des

Kaltwasserkastens eingeschraubt, über ihnen lag der Kasten, in den der Talg eingegossen wurde. Das Einpassen der Formen in ihre Löcher erforderte viel Zeit und wenn eine derselben unbrauchbar wurde, mussten alle 100 Formen, sowie der Kasten herausgenommen, die schadhaften Formen ersetzt und die schwierige Arbeit des Einpassens sämmtlicher 100 Formen wiederholt werden. Bei der beschriebenen Maschine aber werden die Formen von unten nach oben eingeschraubt und unten sitzt an ihnen eine Stossscheibe, die sich gegen die untere Bodenfläche des Kaltwassergefässes anlegt und die Oeffnung hermetisch schliesst. Das Ersetzen einer beschädigten Form ist äusserst einfach und die benachbarten Formen bleiben dabei ganz ausser Spiel. Eine wichtigere Verbesserung ist folgende: Es kann vorkommen, dass die Form, die Käppchenform C und die hohle Stange J, welche letztere trägt, nicht mehr ganz vertical sind, wobei die Formen beschädigt werden würden. Deswegen ist an die Käppchenform der kleine Kupfercylinder c angelöthet, der durch ein Loch von solcher Grösse, dass ein Spielraum bleibt, in die eiserne Kapsel m eingepasst ist und dann unten ausgeweitet wird, so dass er nicht aus der Kapsel heraustreten kann, aber darin frei beweglich ist. Auch die Anwendung eines Kastens mit ebenso viel Abtheilungen für je einen Dochtknaul als Formen vorhanden sind, statt der früher auf einer horizontalen Stange angeordneten Spulen ist eine kleine Verbesserung, da so die erschöpften Spulen ohne Zeitverlust ersetzt werden können. Die ursprünglich sehr mangelhafte Anordnung der Backen zum Festhalten der fertigen Kerzen ist, wie beschrieben, sehr vereinfacht; die Handhabung ist leichter, der Raumbedarf geringer, so dass an einer Maschine von gleicher Breite wie die früheren noch zwei Reihen von je 25 Formen angebracht werden können.

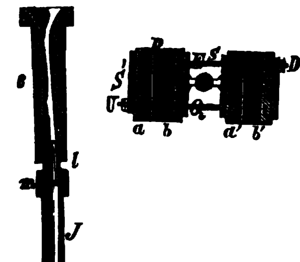


Fig. 40. Fig. 41.

H. Vohl[1]) hebt die Unzulässigkeit der Metallfarben zum Färben der Kerzen hervor. Man färbt die Kerzen roth: mit Zinnober, Mennige, Alkannawurzel, Drachenblut; gelb: mit chromsaurem Bleioxyd, Schwefelarsen, chromsaurem Zinkoxyd, Curcuma; grün: mit schweinfurter Grün, stearinsaurem Kupferoxyd, grünem Zinnober (einer Mischung von chromsaurem Bleioxyd und Berlinerblau). Von diesen Farben sind selbstverständlich nur Alkannawurzel, Drachen-

1) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXVII p. 291; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1442; Chem. Centralbl. 1865 p. 992; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 364.

blut und stearinsaures Kupferoxyd der Gesundheit nicht nachtheilig. Mittelst eines besonders construirten Apparates hat der Verf. die Verbrennungsprodukte solcher gefärbter Kerzen untersucht und Folgendes gefunden: Zinnober giebt schweflige Säure und Quecksilberdampf, Mennige und chromsaures Bleioxyd einen Beschlag von Bleioxyd; letzteres ausserdem Chromoxyd auf der Dochtasche; Schwefelarsen giebt schweflige und arsenige Säure; chromsaures Zinkoxyd einen Beschlag von Zinkoxyd und Chromoxyd auf der Dochtasche. Diese Verbrennungsprodukte sind durch den Geruch nicht wahrzunehmen, da sie theils an sich geruchlos sind, theils in so geringen Mengen auftreten, dass sie unbemerkt bleiben.

Heeren[1]) hat für die Supplemente zu Prechtl's Encyclopädie den Artikel „Kerzen" bearbeitet, der eine gedrängte Uebersicht darbietet über den heutigen Zustand der Fabrikation von Stearinkerzen[2]), der Wallrath- und Paraffinkerzen. Der Verf. führt an, dass die seit einiger Zeit von einer Bremer Fabrik in den Handel gesetzten Brematinkerzen aus einer Mischung von Stearinsäure und Paraffin bestehen. K. Karmarsch[3]) hat die neuesten Untersuchungen über die Leuchtkraft der verschiedenen Kerzenarten kritisch zusammengestellt.

Paraffin- und Solarölindustrie.

J. J. Breitenlohner hat seine Veröffentlichungen über Aufbereitung des Torftheeres auf Paraffin und Leuchtöle[4]) fortgesetzt und beschäftigt sich in der jüngsten Abhandlung[5]), aus welcher wir im Nachstehenden einen Auszug geben, mit der Schilderung des Zugutemachens der Abfälle[6]) bei der Aufbereitung des Theeres und zwar speciell der, die sich bei der Behandlung der Theerfraktionen mit Schwefelsäure und Aetznatronlauge ergeben. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht dieser Behandlungsresultate im Mittel einer Betriebscampagne.

---

1) Supplemente zu Prechtl's Encyclopädie 1865 Bd. IV p. 1—30.
2) Jahresbericht 1863 p. 663; 1864 p. 628.
3) Supplemente zu Prechtl's Encyclopädie 1865 Bd. IV p. 31—42.
4) Jahresbericht 1863 p. 686; 1864 p. 655.
5) J. J. Breitenlohner, Dingl. Journ. CLXXV p. 459; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1147; Chem. Centralbl. 1865 p. 545.
6) Vergl. die Arbeit von H. Perutz, Jahresbericht 1862 p. 675.

Behandlungs-stoffe.	Behandlungsweise.	Reine Abfälle in Proc.			Anmerkung.
		Schwefelsäure	Lauge	im Ganzen	
Theerfraktionen:					
Theeröle	Mit 10 Proc. Säure u. 7,5 Proc. Lauge	32,4	24,2	56,6	Die Theeröle gelangten zur Destillation auf Leuchtöle.
	Mit 10 Proc. Lauge u. 7,5 Proc. Säure	10,5	45,4	55,9	
Paraffinmasse	Mit 10 Proc. Säure u. 7,5 Proc. Lauge	12,2	9,3	21,5	Die Paraffinmasse wurde destillirt.
	Mit 10 Proc. Lauge u. 7,5 Proc. Säure	8,2	11,6	19,8	
Paraffinmassefraktionen:					
Paraffinmasseöle	Mit 7,5 Proc. Lauge u. 5 Proc. Säure	11,7	15,4	27,1	Wurden auf Leuchtöle aufbereitet.
Abgepresste Paraffinöle	Mit 5 Proc. Lauge u. 5 Proc. Säure	5,8	7,7	13,5	
Geglühte Oele.					
Theeröle	Sämmtliche Oele wurden nach dem Glühprocess mit 5 Proc. Lauge und 5 Proc. Säure nachbehandelt	10,2	12,7	22,9	Die Theeröle wurden, wenn sie zur Glühung kamen, früher mit 5 Proc. Säure und 5 Proc. Lauge behandelt; die beiden letzteren wurden ohne Weiteres geglüht.
Paraffinmasseöle		7,6	10,2	17,8	
Abgepresste Paraffinöle		5,2	7,1	12,3	

Die Bedeutung dieser Verluste wird anderen Theeren gegenüber um so grösser, wenn man erwägt, dass manche Oelantheile schliesslich noch eine Nachhülfe mit Säure oder Lauge erheischen. Die Verunreinigungen stehen namentlich bei den Theerölen so hoch, dass sich ihre Aufbereitung nur dann lohnt, wenn man zur ersten Reinigung die noch verwendbaren Abfälle von den Nachbehandlungen verwendet. Durch die Behandlung der Theerfraktionen mit Säure und Lauge werden die basischen und säureartigen Bestandtheile derselben abgeführt. Man hat sonach in dem Abfall durch Lauge Rosolsäure, Brunolsäure, Kreosot mit Phenylsäure und Kresylalkohol und vorwiegend Pyrosäuren; in jenem durch Säure die Glieder der Cäspitinreihe, die Basen der Pyrrholgruppe, Brandharze, durch die Behandlung entstandene Substitutionsprodukte und Derivate der Kreosotöle, mit Kreosot

gepaarte Schwefelsäure; in beiden noch verschiedene andere empyreumatische Körper, mitgerissenes Oel und Paraffin. Das Kreosot findet sich vermöge seiner amphoteren Natur in beiden Abfällen. Der grösste Abgang erfolgt stets durch das zuerst angewendete Reinigungsmaterial, mag es nun Schwefelsäure oder Aetzlauge sein. Theeröle, welche vorerst mit Schwefelsäure behandelt werden, enthalten in diesem Abfall bedeutende Mengen Kreosot und mitgerissenes Oel, welche den Angriff der Säuren abschwächen. Ungleich energischer ist ihre Einwirkung wenn die Oele zuvörderst mit Lauge gemischt werden; dabei entstehen, wenn man die Säure in Ueberschuss zugiebt, reichlich geschwefelte Kohlenwasserstoffe und andere Sulphoverbindungen, welche grossentheils in den Abfall übergehen. Bei dem Zugutebringen der Abfälle können zwei Wege eingeschlagen werden, welche auf die Gewinnung von Kreosotölen und Asphalt in beiden Fällen abzielen, jedoch hinsichtlich des Rückerhalts der Reinigungsmaterialien entweder (wie es schon Perutz[1]) vorgeschlagen) die Erzeugung von Glaubersalz oder die von Eisenvitriol und Soda verfolgen.

α) Verfahren zur Rückgewinnung der Reinigungsmaterialien als Glaubersalz. Die Säureabfälle werden in einem starken Wannenbottich mit der dreifachen Menge heissem Wasser tüchtig durchgerührt, bis die vollkommene Abscheidung der wässerigen Theile erfolgt ist. Die Anwendung heissen Wassers ist um so mehr geboten, als der Abfall von den Theerölen nicht selten ausserordentlich zähflüssig ist und jener von der Paraffinmasse zu festen Klumpen erstarrt. Nach einiger Ruhe wird das rothbraune Wasser, welches den grössten Theil der Cäspitin- und Pyrrholbasen enthält, abgezogen und der Rückstand ausgewaschen, wobei er zu Boden sinkt. Die weitere Aussüssung und der Abzug der Waschwässer wird dann mittelst der in verschiedenen Höhen des Bottichs angebrachten Zapfen bewerkstelligt. Bei dieser Operation scheidet sich stets eine gewisse Menge Oel und Paraffin aus, welche der nächsten Theerdestillation einverleibt wird. Gleichzeitig werden auch die Laugenabfälle mit heissem Wasser gemischt, um hauptsächlich die festen Klumpen von der Paraffinmasse zu verflüssigen. Ist das geschehen, so wird unter Aufrühren das saure Wasser portionenweise hineingegeben, bis die Neutralisation eingetreten ist. Der Arbeiter trifft diesen Punkt empirisch. Kreosotlauge löst sich in Wasser unter Ausscheidung von Oeltröpfchen, welche zu Klümpchen vereinigt auf die Oberfläche gehen, zu einer trüben Flüssigkeit auf. Sobald eine nur geringe Uebersättigung mit Säure, welche absichtlich gemacht wird, hergestellt ist, klärt sich die Glaubersalzlauge, soweit es nach dem Processe und den Materialien möglich ist, zu einer lichten Flüs-

1) Jahresbericht 1862 p. 676.

sigkeit. Man lässt nun einige Zeit absetzen, damit sich der Hahnzulauf nicht mit Krystallen versetzt und giebt die Salzlauge in die Vorrathsbottiche, in welchen bereits ein Antheil heraus krystallisirt. Die Mutterlauge wird sodann in die Abdampfpfanne übertragen und darin der Säureüberschuss mit Kalkhydrat neutralisirt. Während der Abdampfung verflüchtigt sich unter Ausscheidung theeriger Substanzen ein Theil der Cäspitinbasen, welche sich durch einen eigenthümlichen, an frisches Opium erinnernden Geruch auszeichnen. Die eingeengte Salzlauge lässt man absetzen, und fördert sie dann in die Krystallisirbottiche. Das Salz ist nach der bei der Behandlung angewendeten Sorgfalt mehr oder weniger gelblich und bedarf zum Gebrauche für Glasfabriken keines weiteren Umkrystallisirens. Die Kreosotmasse wird nur ein Mal mit warmem Wasser nachgewaschen und der Ruhe überlassen. Sie gelangt nun, so wie die Pechmasse von dem Säureabfall, zur Destillation. Dazu dient eine gusseiserne Blase, deren Boden auf einer flachen gusseisernen Schale im Sande ruht, so dass nur die um den Kessel herum geführten Feuergase die Wände desselben direct berühren. Die Kühlung erfolgt durch eine kupferne Schlange, an deren gekrümmtem Ausflussende ein aufsteigendes Rohr die Gase abführt.

(*a*) *Destillationsresultate der Laugenabfälle aus Theerölen.*

Bezeichnung.	Die Theeröle vorerst behandelt			
	mit Säure		mit Lauge	
	Procente.	Dichte bei 14° R.	Procente.	Dichte bei 14° R.
Laugenabfälle	—	0,970	—	0,986
Wasser bis 190°	3,2	—	3,5	—
Fraktion bis 190°	3,7	0,848	4,2	0,857
Fraktion bis 260°	75,8	0,967	76,3	0,983
Rückstand halbflüssig	12,6	1,008	10,7	1,014
Gase und Verlust	4,7	—	5,3	—
	100,0		100,0	
Abgezogen	82,7		84,0	

Die Laugenabfälle, sowie die daraus erhaltenen Fraktionen und Rückstände besitzen durchaus eine grössere Dichte, wenn die Theeröle vorerst mit Lauge behandelt werden. Die Lauge sowol als die Säure nehmen sobald sie zuerst angewendet werden, qualitativ und quantitativ die gröbsten Verunreinigungen weg. Die Destillation der Laugenabfälle muss anfänglich behutsam geleitet werden. Die Kreosotöle können über 10 Proc. Wasser verschlucken und halten es hartnäckig zurück. Beim Anfeuern der Blase erfolgt durch die Entwickelung und theil-

weise Zersetzung der Wasserdämpfe ein starkes Stossen und Aufwallen der Masse, weshalb die Destillation sehr unregelmässig und langwierig vor sich geht. Die Wasserdämpfe beladen sich dabei mit Oelantheilen, welche sonst erst bei höherer Temperatur flüchtig würden. Das erste Destillat ist daher dunkel gefärbt und spec. schwerer, als es der Siedepunkt gestattet. Bei 190⁰ wird auch ein Theil des chemisch gebundenen Wassers frei. Dieses giebt sich durch Schäumen und Neigung zum Uebersteigen kund, was durch das Sandbad möglichst verhütet wird. Bei 200⁰ beginnt das Oel regelmässig zu destilliren. Es besitzt eine braunrothe Farbe, dunkelt aber alsbald in Schwarzbraun nach. Von 260⁰ an ist die Destillation träge, die Gasentwickelung vermehrt. Das Destillat ist dickflüssig und dunkel gefärbt.

(*b*) *Destillationsresultate der Laugenabfälle aus Paraffinmasse.*

Bezeichnung.	Die Paraffinmasse vorerst behandelt			
	mit Säure		mit Lauge	
	Procente.	Dichte bei 14⁰ R.	Procente.	Dichte bei 14⁰ R.
Laugenabfälle.	—	1,005	—	1,011
Wasser bis 190⁰	6,1	—	6,8	—
Fraktion bis 190⁰	16,3	0,936	18,1	0,950
Fraktion bis 260⁰	48,3	0,986	36,4	0,993
Rückstand, consistent	24,5	1,115	35,2	1,118
Gase und Verlust	4,8	—	3,5	—
	100,0		100,0	
Abgezogen	70,7		61,3	

Die Destillation geht äusserst langsam vor sich. Die Neigung zum Uebersteigen ist sehr bedeutend. Der grossen Zeitversäumniss, welche durch das äusserst vorsichtige Heizen erwächst, kann jedoch abgeholfen werden, wenn man diese Abfälle mit jenen der Theeröle zusammen destillirt. Die Oelantheile bis 190⁰ sind bei den Abfällen, wenn die Paraffinmasse vorerst mit Lauge behandelt wird, violett und werden darüber hinaus purpurroth, eine Erscheinung, welche bei der anderen Partie sich kaum bemerkbar macht. Das erste Reinigungsmittel nimmt dann, wie bereits erwähnt, die Hauptsumme der Verunreinigungen und darunter selbst solche Körper hinweg, welche in nur geringer oder gar keiner Affinität zu ihm stehen. Die Qualitätsverschiedenheit des Abfalls, je nachdem zuerst Lauge oder Säure angewendet wird, tritt bei der Paraffinmasse besonders grell hervor. Die Destillate sind bei 190⁰ bereits dicklich und werden immer consistenter. Die Fraktionen über 200⁰ erstarren schon an einer Krystallmasse und enthalten reichlich Paraffin.

Die entsäuerten Abfälle von der Behandlung der Theerfraktionen mit Schwefelsäure wurden anfänglich in einem offenen Kessel zur Asphaltconsistenz eingedickt. Dabei ist viel Vorsicht erforderlich. Die Verflüchtigung von Schwefelverbindungen und die schliesslich abgehenden brenzlichen Zersetzungsprodukte machen den Aufenthalt beim Kessel selbst im Freien unmöglich und erfüllen die Nachbarschaft mit widerwärtigen und erstickenden Dämpfen. Das Schwarzpech ist auch wegen seiner leichten Oxydation in Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff und der ohne Druck bewerkstelligten Verkochung von geringerer Qualität als das in geschlossenen Räumen vorbereitete. Diese Misslichkeiten und der Umstand, dass hierbei fast die Hälfte nicht werthloser Produkte in die Luft entweicht, bestimmten die Destillation dieser Abfälle. Man fügt der Masse etwas Kalkhydrat hinzu, um sowol die Säurereste zu neutralisiren, als auch die Schwefelverbindungen möglichst zu fixiren. Der üble Geruch des Peches wird dadurch wesentlich verbessert.

(c) *Destillationsresultate der Säureabfälle aus Theerölen.*

Bezeichnung.	Die Theeröle vorerst behandelt			
	mit Säure		mit Lauge	
	Procente.	Dichte bei 14° R.	Procente.	Dichte bei 14° R.
Säureabfälle	—	1,086	—	1,102
Wasser bis 150°	8,3	—	8,6	—
Fraktion bis 150°	4,5	0,921	6,5	0,954
Fraktion bis 225°	28,3	1,034	18,8	1,041
Rückstand, fast consistent	54,3	1,105	59,8	1,117
Gase und Verlust	4,6	—	6,3	
	100,0		100,0	
Abgezogen	41,1		33,9	

Die Destillation dieser Abfälle ist sehr behutsam einzuleiten. Zwischen 110 und 150° erscheint das übergehende Wasser milchig getrübt. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure treten auf. Das Wasser färbt sich nach längerem Stehen blau bis grün und Schwefel scheidet sich als pulverige graue Masse und in gelben nadelförmigen Krystallen aus. Diese Erscheinung ist in viel geringerem Grade bei jenen Abfällen zu beobachten, wenn die Säure zuerst angewendet wird. Die Temperatur steigt sehr langsam bis 225°. Die Destillate besitzen eine dunkelbraune Farbe, einen eigenthümlich aromatischen Geruch und dickliche Consistenz. Schüttelt man sie mit Lauge, so scheidet sich ein Oel aus, welches nach den Cäspitinbasen riecht.

(d) Destillationsresultate der Säureabfälle aus Paraffinmasse.

Bezeichnung.	Die Paraffinmasse vorerst behandelt			
	mit Säure		mit Lauge	
	Procente.	Dichte bei 14° R.	Procente.	Dichte bei 14° R.
Säureabfälle	—	1,125	—	1,099
Wasser bis 150°	13,3	—	13,1	—
Fraktion bis 150°	4,2	0,932	5,3	0,946
Fraktion bis 180°	17,4	1,017	26,1	0,968
Rückstand, spröde	57,5	1,131	48,2	1,126
Gase und Verluste	7,6	—	7,3	—
	100,0		100,0	
Abgezogen	34,9		44,5	

Die Destillation dieser Abfälle ist ebenfalls schwierig. Auch treten dabei widerwärtige Gase auf, welche nach schwefliger Säure und brenzlichen Produkten riechen. Das Wasser ist nur schwach milchig getrübt. Bis 150° sind die Oele bereits dicklich. Von da an geht ein gelbbrauner paraffinreicher Körper über, welcher schon im Kühlrohr erstarrt und klumpenweise abläuft. Bei 180° wird das Destillat dünnflüssig und specifisch leichter und besteht aus übelriechenden Gasen von der beginnenden trocknen Destillation des Rückstandes. Es sind nur 30 Proc., beziehungsweise 40 Proc. abzuziehen, da sonst der Rückstand zu spröde ausfallen würde. Man arbeitet kürzer und sicherer, wenn man die Säureabfälle der Theeröle und Paraffinmasse zusammen destillirt.

Sämmtliche Rückstände von der Destillation der Abfälle werden mit etwas Kalk in einem Kessel zusammen geschmolzen und versotten. Die Mischung im Verhältnisse der Destillationsergebnisse ist nothwendig, um die abweichenden Eigenschaften der einzelnen Rückstände auszugleichen, namentlich die Magerkeit, Kürze, Sprödigkeit und Brüchigkeit jener aus den Laugenabfällen aufzubessern. Ist der Asphalt zur nöthigen Konsistenz, welche durch zeitweilige Proben ermittelt wird, gebracht, so zieht man das Feuer weg und lässt, ehe man ihn in die Kübel vergiesst, gehörig auskühlen. Abgesehen von dem brenzlichen Geruche, wodurch er sich von dem Holztheerpech zu seinen Ungunsten unterscheidet, besitzt er schon vermöge seines grossen Paraffingehaltes ganz vorzügliche Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er hart und spröde, er erweicht jedoch in der Handwärme und lässt sich dann kneten und im zähflüssigen Zustande in klafterlange Fäden ausziehen, welche weder zerreissen noch abbrechen. Durch seinen Glanz ist er als Eisenlack und Schmiedepech, durch seine Geschmeidigkeit

zum Kalfatern der Schiffe und als Holzüberzug, je nach der Konsistenz, gut zu verwenden. Die Retorten für die Theerdestillation waren ursprünglich der Art eingerichtet, dass durch ein seitlich am Boden angebrachtes Rohr der Rückstand im flüssigen Zustande abgezogen werden konnte. Dieser Vorzug ist aber mit vielen Uebelständen verknüpft. Das Rohr verstopft sich und man trifft selten den richtigen Moment, die Destillation abzubrechen; im günstigsten Fall ist jedoch immer der Verlust an Paraffin grösser, als der Werth des gewonnenen Asphalts beträgt. Zudem sind die Retorten äusserst schwer zu reinigen, während gut abgetriebene Theerkokes sich ohne viel Beschwerde heraus nehmen lassen und ein hochwerthiges Heizmaterial liefern.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Dichten und Schmelzpunkte der einzelnen Asphaltarten. Die korrespondirenden Rückstände wurden zusammen geschmolzen. So enthält der Asphalt von den Laugenabfällen der Theeröle beide Rückstände von der Destillation der Kreosotmasse, wenn die Theeröle vorerst sowol mit Säure als mit Lauge behandelt werden. Flüssig ist die Masse, sobald die Tropfen von dem eingetauchten Thermometerstabe noch rasch und sphäroidisch abfallen; sie werden dann birnförmig und ziehen sich in Fäden aus. Es tritt nun ein Moment ein, wo diese Fäden schon träge sich ausdehnen und auf der Oberfläche der Masse bleibend aufrollen. Dieser Zustand heisst weich. Zähe wird die Masse, wenn der Widerstand, welchen sie der drehenden Bewegung des Thermometers entgegen setzt, schon schwierig zu bewältigen ist.

(Die hierher gehörende Tabelle siehe p. 721.)

Die Gemische und Gesammtabfälle wurden in dem Verhältnisse der Destillationsergebnisse und des Abgangs bei der Behandlung der Theerfractionen gemengt. Bei dem Zusammenschmelzen der Abfälle von den Theerölen findet eine bedeutende Verdichtung statt, wonach die Brandsäuren mit den Brandharzen gleichsam eine chemische Verbindung einzugehen scheinen. Diese Verdichtung ist ungleich geringer bei den Abfällen von der Paraffinmasse. Die Schmelztemperaturen steigen progressiv und stehen mit der Dichte im geraden Verhältnisse. Bei der Schwierigkeit, den absoluten Schmelzpunkt solcher Körper zu bestimmen, sind die Werthe nur annähernd und durch vielfache Vergleiche mit einander festgestellt. Der beste Asphalt resultirt von den Theerölen. Der Geruch ist bei den Laugenabfällen entschieden schwächer als bei den Säureabfällen.

β) Verfahren zur Rückgewinnung der Reinigungsmaterialien als Eisenvitriol[1]) *und Soda.* Die sauren Wässer werden in Wannenbottiche geschüttet, worin sich Eisenabfälle befinden. Man lässt die Masse

1) Vergl. Jahresbericht 1862 p. 676.

Bezeichnung.		Flüssig	Weich	Zähe	Anmerkung.
	Grade nach Celsius.				
Theeröle:					
Laugenabfälle	1,102	130	70	45	Mattbrüchig, mager, kurz, spröde.
Säureabfälle	1,128	135	75	50	Glanzbrüchig, fett, lang, dehnbar.
Gemisch	1,153	140	80	55	Durch die Laugenabfälle merklich modificirt.
Paraffinmasse:					
Laugenabfälle	1,122	135	75	50	Aehnlich den Laugenabfällen der Theeröle, nur glänzender, fetter und länger.
Säureabfalle	1,135	140	80	55	Nähert sich hinsichtlich der Eigenschaften den Säureabfällen der Theeröle.
Gemisch	1,139	145	85	60	Die Qualität etwas geringer als die von den correspondirenden Abfällen der Theeröle.
Gesammtabfälle	1,146	150	90	65	Bereits erwähnte allgemeine Eigenschaften.

längere Zeit stehen und rührt sie öfter durch einander. Die körnige Salzmasse wird sodann in die Abrauchpfanne geworfen und mit der nöthigen Wassermenge gar gekocht. Da die Salzlauge noch freie Schwefelsäure enthält und während des Kochens Eisenoxyd heraus fällt, so wird unter stetem Umrühren Eisen zugesetzt, wenn man nicht Körbe mit groben Eisenabfällen hinein hängen kann. Die Lauge trübt sich von den sich ausscheidenden Verunreinigungen. Hauptsächlich sind es die Cäspitinbasen, welche sich als zähe, theerige Masse an der Oberfläche ansammeln und mit ihrem stechenden Geruche den Arbeitsraum erfüllen. Ist die Hellung der Lauge eingetreten, so wird sie in die Abklärbottiche und von da in die Krystallisirgefässe abgelassen, in welche man zur Beförderung des Wachsens rechenartige Hölzer einlegen kann. Die Mutterlauge kommt zum nächsten Gutsud. Die Laugenabfälle werden in die Retorte geworfen. Die Feuerung ist mit grösster Vorsicht zu leiten. Insbesondere der Abfall von der Paraffinmasse ist so schwierig zu destilliren, dass kein anderer Ausweg bleibt, als ihn mit dem Abfalle der Theeröle zusammen zu geben. Die Destillation ist schon wegen der Wasserhaltigkeit des Materials sehr langwierig.

Nachdem das Wasser abgezogen, wird stärker nachgefeuert und die Hitze allmälig bis zur Trockne des Retorteninhalts gesteigert.

(e) Destillationsresultate der Laugenmasse von den Theerölen.

Bezeichnung.	Die Theeröle vorerst behandelt			
	mit Säure		mit Lauge	
	Procente.	Dichte bei 14° R.	Procente.	Dichte bei 14° R.
Wasser bei 190°	16,6	—	14,8	—
Fraktion bis 190°	7,5	0,875	8,7	0,882
Fraktion bis 300°	45,9	0,970	48,3	0,988
Rückstand	23,8	—	21,6	—
Gase und Verluste	6,2	—	6,6	—
	100,0		100,0	
Abgezogen	70,0		71,8	

Die Dichten der ersten Antheile sind zufolge des mechanischen Transports durch die Wasserdämpfe grösser, als jene der korrespondirenden reinen Abfälle. Ueber 260° nimmt die Dichte der Oele alsbald ab; sie werden flüssiger und brenzlicher und sind schliesslich Produkte der Destillation zur Trockne.

(f) Destillationsresultate der Laugenabfälle aus Paraffinmasse.

Bezeichnung.	Die Paraffinmasse vorerst behandelt			
	mit Säure		mit Lauge	
	Procente.	Dichte bei 14° R.	Procente.	Dichte bei 14° R.
Wasser bei 190°	27,7	—	22,9	
Fraktion bis 190°	3,6	0,923	2,8	0,933
Fraktion bis 360°	27,9	0,958	36,7	0,964
Rückstand	36,3	—	32,7	—
Gase und Verluste	4,5	—	4,9	—
	100,0		100,0	
Abgezogen	59,2		62,4	

Zwischen diesen Fraktionen und den korrespondirenden der reinen Abfälle walten wesentliche Unterschiede ob. Das Natron hält hartnäckig jene Körper fest, welche für die Dichte maassgebend sind. Auffallend gering ist auch die Oelfraktion bis 190°. Am schwierigsten wird die Operation, sobald das Wasser abdestillirt ist; wenn nur ein wenig zu stark gefeuert wird, kann der ganze Inhalt der Retorte in die

Vorlage übergehen. Die Destillate sind gelbbraun und dicklich von Paraffin. Das bei 300° übergehende Oel ist leicht und flüssig, der letzte Antheil zähe und übelriechend. Das Ende der Destillation zeigt sich durch das Auftreten unverdichtbarer grauer Dämpfe an. Ein Uebelstand bei der Arbeit, die Laugenmassen zu destilliren, besteht darin, dass die Retorten sehr schwierig zu reinigen sind, da sich die Wandungen des Kessels zufolge des schliesslichen Aufblähens des Rückstandes beim Beginn der Verkohlung stark verkrusten und der Arbeiter durch das Aetzalkali belästigt wird. Die Schlacke ist sehr hykroskopisch und verfällt nach längerem Liegen an der Luft zu feuchtem Pulver. Sie wird, sobald sich eine grössere Partie angesammelt hat, calcinirt. Dies kann in Schachtöfen geschehen, welche wechselweise mit Spaltholz beschickt werden. Vortheilhafter dagegen ist die Calcination in Flammöfen, wobei ein vollkommenes Durchbrennen der Schlacke erzielt wird. Die Salzmasse wird sodann wie in Potaschesiedereien ausgelaugt. Man kann sich die Lauge so vorbereiten, dass sie unmittelbar zur Fabrikation von Aetznatron dient.

Diese *Rückgewinnung des Natrons* ist offenbar lohnender, als jene durch Erzeugung von Glaubersalz, selbst dann, wenn man in nahe liegenden Glasfabriken Abnehmer findet. Einigermaassen wäre es befriedigender, wenn man zur Abscheidung der Kreosotöle eine billige Kohlensäurequelle zu Gebote hätte, da es auf die Reinheit der darzustellenden Aetzlauge eben nicht ankommt, die Destillation des Kreosots dabei erleichtert würde und im Rest ein gewisser Antheil auf Asphalt verbliebe. Beim Zugutebringen der Abfälle sind besonders die Oele, welche bei der Behandlung der Theeröle mechanisch mitgerissen und durch die fraktionirte Destillation wieder erhalten werden, nicht ausser Acht zu lassen. Man bringt sie zur Verwerthung, indem man sie fraktionenweise destillirt, wodurch man sie von dem grössten Theile der Verunreinigungen befreit. Den ersten Antheil behandelt man mit Lauge und unterwirft ihn der Destillation. Die Oele der Abfälle von der Paraffinmasse werden ebenso gebrochen destillirt und die ersten Antheile gleich den Paraffinölen aufbereitet. Der Rest von beiden Partien wird zu Kreosot oder Pechöl genommen. Manipulirt man ihn mit gleichartigen Gesammtabfällen, so separirt man die bei der späteren Destillation abgehenden Oele nach ihren Dichten und nimmt sie für sich in weiteren Angriff.

(Die hierher gehörende Tabelle siehe p. 724.)

Man kann somit noch einen bei grosser Produktion nicht zu verachtenden Antheil von Photogen und Solaröl gewinnen. Sie sind als Lampenöle ohne Anstand verwendbar; namentlich zeichnen sich jene von den Laugenabfällen der Theeröle durch Leichtigkeit und Geruch-

(g) *Aufbereitungsresultate der ersten Oelfraktion aus den Abfällen.*

Bezeichnung.	Fraktionsprocente aus den Abfällen im Mittel.	Mittlere Dichte.	Dichte nach der Destillation und Behandlung.	Ausbringung der destillirten und behandelten Oele, berechnet	
				auf die Abfälle	auf den Theer.
				in Procenten.	
Theeröle	9,5	0,880	0,835	4,3	0,71
Paraffinmasse	22,0	0,945	0,865	5,2	0,48

losigkeit aus. Die letzten Fraktionen der sauren Abfälle werden über Kalk rectificirt und als Zusatz zu ordinären Wagenfetten verwendet, wozu sie sich auch durch ihre Consistenz und den nicht unbedeutenden Paraffingehalt ganz gut eignen.

Die Kreosotöle sowol von den Theerölen als von der Paraffinmasse werden zusammen rectificirt. In diesem raffinirten Zustande kommen sie in den Handel und werden ausschliesslich zur Konservirung verbraucht. Dieses Rohprodukt ist zur Reindarstellung von Kreosot nicht geeignet. Selbst die Kreosotöle aus den Theerölen, welche zuerst mit Lauge behandelt wurden, sind durch blosse Rectifikation nicht von den beigemengten störenden Körpern zu trennen, weil diese, wenn auch specifisch leichter, mit dem Kreosot gleichlaufende Siedepunkte besitzen. Um sich das Rohmaterial für reines Kreosot zu beschaffen, muss man bei der Theerdestillation, nachdem bereits 25 Proc. separirt sind, die nachfolgenden 10 bis 15 Proc. schwere Oele besonders auffangen und sie zuvörderst mit Lauge behandeln.

(h) *Rectifikationsresultate der letzten Antheile Laugenabfälle aus Theerölen.*

Bezeichnung.	Die Theeröle vorerst behandelt			
	mit Säure		mit Lauge	
	Procente.	Dichte bei 14° R.	Procente.	Dichte bei 14° R.
Kreosotöle	—	0,967	—	0,983
Wasser bis 190°	1,2	—	1,6	—
Fraktion bis 190°	5,1	0,930	6,2	0,942
Fraktion bis 260°	83,9	0,962	84,5	0,976
Rückstand	7,5	weich	5,9	weich
Gase und Verlust	2,3	—	1,8	—
	100,0		100,0	
Abgezogen	90,2		92,3	

Diese Oele bestehen zum guten Theile aus kreosotartigen brenzlichen Körpern, welche in Bezug auf Siedepunkt und Reaktion mit dem Kreosot nahezu übereinstimmen.

(*i*) *Resultate der Destillation und Rectification der Laugenabfälle aus schweren Theerölen.*

Destillation.			Rectifikation.		
Bezeichnung.	Proc.	Dichte bei 14° R.	Bezeichnung.	Proc.	Dichte bei 14° R.
Laugenabfälle	—	1,031	Kreosotöle	—	1,024
Wasser bis 190°	4,2	—	Wasser bis 190°	2,3	—
Fraktion bis 190°	6,3	0,987	Fraktion bis 190°	4,5	1,006
Fraktion bis 260°	68,2	1,024	Fraktion bis 260°	80,7	1,017
Rückstand	17,5	consistent	Rückstand	10,2	weich
Gase und Verlust	3,8	—	Gase und Verlust	2,3	—
	100,0			100,0	
Abgezogen	78,7		Abgezogen	87,5	

Man kann demnach durch Fraktion der Oele bei der Destillation des Theers einen Antheil absondern, in welchem die Kreosotöle weniger den analogen Körpern alterirt sind. Die daraus erhaltenen und rectificirten Oele besitzen Kreosotgeruch und enthalten ungefähr 80 Proc. Kreosot. Sie haben jedoch im Verkehr eine viel zu geringfügige Bedeutung, als dass ein Fabrikbetrieb auf ihre besondere Gewinnung Rücksicht nehmen könnte. Dagegen steht den Kreosotölen eine grosse Zukunft im technischen Verbrauche bevor. Ihre antiseptische Wirkung ist für gewisse Fälle allgemein anerkannt. Die Kreosotirung des Holzes ist stets zuverlässig bei Bauten im süssen Wasser und auf dem Lande, nicht aber im Meerwasser. Zum Schlusse giebt der Verf. eine Zusammenstellung der erhaltenen Produkte aus 100 Th. wasserfreiem Theer:

Paraffin	4,2
Photogen von 0,830	5,4
Solaröl von 0,860	26,3
Kreosotöl	12,4
Pechöl	6,5
Asphalt	10,5
Kokes	12,2
Verlust	22,5
	100,0

Das Kreosot dürfte namentlich als Imprägnationsmittel der Eisenbahnschwellen noch die hervorragendste Rolle spielen. Die Hölzer müssen jedoch vollkommen lufttrocken sein und mit erwärmtem Kreosot getränkt werden. Die Anwendung von Kreosotnatron dagegen ist nach dem Verf. verwerflich.

H. Vohl[1]) hat umfassende Versuche angestellt über die Zersetzung der schweren Theeröle zur Erzeugung von (wasserstoffreicheren) Leuchtölen[2]). Die meisten bituminösen Fossilien ergeben auch bei der sorgfältigsten Destillation einen Theer, welcher einen verhältnissmässig nur geringen Gehalt an leichten wasserstoffreichen Oelen hat, deren specifische Gewichte unter 0,80 liegen und die wegen geringer Flüchtigkeit eine *gefahrlose* Anwendung als Beleuchtungsmaterial zulassen; der höchste Gehalt an diesen Oelen ist 45—48 Proc. Bei den Braunkohlen-, Torf-, Blätterschiefer- und Erdölen steigt der Kohlenstoffgehalt mit der Zunahme des specifischen Gewichtes, in demselben Verhältniss nimmt jedoch alsdann der Wasserstoffgehalt ab. Die Flüchtigkeit der Oele steht im indirecten Verhältnisse zur Zunahme der spec. Gewichte. Auch sind die schwereren Oele minder liquid wie die leichteren und wird bei ersteren durch die zunehmende Dickflüssigkeit das Aufsaugungsvermögen der Dochte für dieselben beeinträchtigt. Wenn nun gleich die schwereren Oele durch ihren höheren Kohlenstoffgehalt bei Anwendung geeigneter Lampen ein grösseres Leuchtvermögen besitzen, so haben dieselben doch weniger wie die leichteren Oele als Leuchtöl Eingang gefunden und zwar aus nachfolgenden Gründen: 1) die *leichten Oele* haben ein schöneres Aeussere; sie sind farblos, kreosotfrei und verharzen den Docht nicht, auch ist ihr Geruch minder unangenehm; 2) das Aufsaugen dieser Oele durch die Dochte geschieht sehr leicht und eine mit leichtem Oel gespeiste Lampe brennt bis auf den letzten Tropfen Inhalt fast mit unverändertem Lichteffect; 3) die leichten Oele sind bei richtiger Behandlung stets *schwefelfrei* und entwickeln beim Verbrennen keine schweflige Säure.

Dagegen sind die im Handel vorkommenden *schweren Oele* häufig mit nachfolgenden Mängeln behaftet: 1) sie haben ein schlechteres Aeussere, besitzen eine gelbe Farbe und ihr Kreosotgehalt bedingt, abgesehen von einem schlechten, penetranten Geruch, ein Verharzen der Dochte und starkes Nachdunkeln; 2) durch ihre Dickflüssigkeit wird das Aufsaugen der Dochte erschwert und es kann demnach eine Lampe nicht mit demselben gleichförmigen Lichteffect bis zu Ende brennen; 3) durch mangelhafte und falsche Reinigungsmethoden sind diese Oele fast stets *schwefelhaltig*, in Folge dessen sie beim Verbrennen *schweflige Säure* entwickeln. Der Gehalt der schweren Oele an Schwefel resp. Schwefelsäure und schwefliger Säure, ist meistens nicht präexistirend, sondern durch die Behandlung derselben mit concentrirter Schwe-

---

1) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXVII p. 58—76; Bullet. de la société chim. 1865, II Oct. p. 302—311.

2) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 686.

felsäure [1]) bedingt; auch wird durch die Konstruktion der allgemein gebräuchlichen Lampen, welche auf ein Verbrennen leichter Oele basirt ist, der Konsum dieser letzteren vergrössert und derjenige der schweren Oele beschränkt. Wollte man leichte und schwere Oele zugleich als Beleuchtungsmaterial in den Handel bringen, so müsste man also auch verschiedenartig konstruirte Beleuchtungsapparate, zu den einzelnen Oelen gehörig, den Konsumenten bieten. Dem specifischen Gewicht des Leuchtstoffes muss man insofern bei der Konstruktion der Lampen Rechnung tragen, als die schwereren Oele wegen ihres grösseren Kohlenstoffgehaltes eine grössere Sauerstoffzufuhr in derselben Zeit (stärkeren Zug) und eine geringere Saughöhe wegen ihrer Dickflüssigkeit, als die leichteren Oele erheischen. Für die verschiedenen schweren Oele der Braunkohle, des Blätterschiefers, des Torfs und der Petroleumarten würden demnach sehr verschiedenartig konstruirte Lampen erfordert werden, welches der allgemeinen unbeschränkten Einführung der ätherischen Beleuchtungsmaterialien hemmend in den Weg treten würde. — Die Erfahrung nun hat gezeigt, dass die aus den bitumiösen Fossilien gewonnenen Oele (ausgenommen die amerikanischen Petroleumarten), deren specifische Gewichte zwischen 0,780 und 0,830, also durchschnittlich bei 0,800 und 0,810 liegen, sich am besten zur Speisung der für das Photogen gebräuchlichsten Lampen eignen. Das Bestreben der Fabrikanten ging desshalb stets dahin, diese leichteren Oele in möglichst grosser Menge zu erzeugen, d. h. die bei der Photogenfabrikation abfallenden schweren Oele in leichtere, wasserstoffreichere umzuwandeln. Es ist klar, dass man durch Zumischen sehr leichter Kohlenwasserstoffe zu den schweren Oelen, Gemische erzielen kann, deren specifische Gewichte = 0,80 sind. Derartige leichte Kohlenwasserstoffe hat man in den sogenannten Essenzen des pensylvanischen und canadischen Petroleums und der Bogheadkohle. Erstere haben ein specifisches Gewicht von 0,620 bis 0,680; das der letzteren dagegen ist durchschnittlich 0,650 bis 0,710. Leider haben sich diese Gemische jedoch nicht als zur Beleuchtung anwendbar gezeigt, da der niedrige Siedepunkt und die grosse Flüchtigkeit der zugemischten leichten Kohlenwasserstoffe eine grosse Feuersgefahr bedingte, wesshalb es in manchen Staaten polizeilich verboten ist, diese Gemische zur Beleuchtung zu benutzen. Diese inflammablen Gemische zeigen ferner bei der Verbrennung folgende Uebelstände: 1) die in dem Gemisch enthaltenen leichteren und flüchtigeren Oele werden verhältnissmässig schneller konsumirt wie die schwereren Oele, wodurch schliesslich ein Oel zurückbleibt, welches seiner Schwere und Dickflüssigkeit wegen nicht mehr von dem Dochte gehörig aufgesaugt wird, in Folge dessen

1) Jahresbericht 1863 p. 696.

die Flamme nach längerer Brennzeit zurückgeht; 2) dagegen findet im Anfange der Brennzeit, wo die leichten Oele noch vorwaltend sind, ein Russen der Flamme häufig statt, weil der niedere Siedepunkt der leichten Oele, welcher bei 30 bis 45° C. liegt, ein Kochen resp. starke Dampfbildung in der Dochthülle verursacht, die schliesslich mehr Kohlenwasserstoffe dem Verbrennungsherd zuführt, als die durch den Zug gegebene Sauerstoffmenge zur vollständigen Verbrennung bringen kann, wodurch ein hohes Aufflackern der Flamme und eine starke Russausscheidung bedingt wird. Es ist häufig vorgekommen, dass Lampen, mit einem solchen Oelgemisch gespeist, *explodirten* und zwar besonders dann, wenn der Oelbehälter nicht ganz gefüllt war und der obere Theil desselben mit einem Gemisch von atmosphärischer Luft und den Dämpfen der leichten Kohlenwasserstoffe erfüllt war. Dieses Gasgemisch, durch die Wärme der Lampe ausgedehnt, gelangt alsdann aus dem Oelbehälter, durch den Zug des Zugglases aufgesaugt, zu der Flamme und wird so zur Entzündung gebracht. Die Oelbehälter werden dabei gewöhnlich zertrümmert und der Oelinhalt brennend umhergeschleudert. In Belgien sowol wie am Rhein kauft kein Händler gereinigtes Photogen oder Petroleum *nur* nach dem specifischen Gewichte, wenn er sich nicht vorher von der Abwesenheit der leichten Essenzen in dem Oele überzeugt hat. Bei der Darstellung des Photogens aus Boghead-Theer und des gereinigten pensylvanischen und canadischen Petroleums werden die fertig behandelten Oele durch Abblasen vermittelst Wasserdämpfen von den leichten Essenzen befreit. Nur so gereinigte Oele sind verkäuflich und für den Konsumenten gefahrlos anzuwenden. Die Feuergefährlichkeit der abfallenden Essenzen bedingt ein sofortiges Wegschaffen derselben aus dem Fabrikslokal in kühle Lagerräume und selbst dann, wenn die Temperatur 11—12° C. nicht übersteigt, dringen diese Kohlenwasserstoffe durch die Fässer und erfüllen sehr bald den Lagerraum mit *heftig explodirenden* Gasgemischen. Das Präpariren der Fässer im Innern mit alaunhaltiger Leimlösung, sowie das Anstreichen der Fässer mit Oelfarbe von Aussen, schützt nicht vor diesem Uebelstand. Solche Räume, worin Essenzen lagern, dürfen nur mit einer Sicherheitslampe (als welche besonders die von C. Stölzel in Nürnberg — siehe unter *Lampen* — zu empfehlen ist, d. Red.) betreten werden. Glasballons sind zur Aufbewahrung wegen ihrer Zerbrechlichkeit nicht anwendbar. Ebenso sind Blechflaschen nicht zu verwenden, da diese ebenfalls leicht durch Transport leiden und die Emballage vertheuern. Würde man gleichen Preis für die Essenz wie für das Brennöl erzielen, so würde auch bei grossen Mengen abfallender Essenzen ein pekuniärer Verlust nicht stattfinden; da man aber für die Brennöle, wenn sie absolut farblos und nicht inflammabel sind, bei Absatz grösserer Posten $11^1/_2$ bis 12 Thlr. pro 100 Pfund

erzielen kann, für die Essenzen jedoch im günstigsten Falle nur 8 bis 9 Thlr. pro 100 Pfund gezahlt werden, so liegt es auf der Hand, dass ein erheblicher Essenzgehalt der Rohprodukte dem Fabrikanten Schaden bringt. Die Verwendung der leichten Essenzen in der Industrie ist immer noch eine sehr beschränkte. So wie der Fabrikant sie in den Handel bringt und wie er sie erhält, wenn er die möglichst grosse Ausbeute von Brennöl erzielt, haben sie ein specifisches Gewicht von nicht über 0,700 und können wegen ihrer allzu grossen Flüchtigkeit und ihrem Mangel an lösender Kraft den Steinkohlentheerölen gegenüber nicht überall in der Industrie mit Vortheil angewandt werden. Der grösste Konsum für diese leichten Kohlenwasserstoffe entspringt aus der Kautschuk- und Firnissindustrie. Nun können aber die Fabrikanten nur eine minder flüchtige und schwerere Essenz gebrauchen, welche ein specifisches Gewicht von 0,76 hat und man muss dieses specifische Gewicht durch Zusatz von Leuchtöl zu erzielen suchen, wenn man einen Ausweg für die sich anhäufenden Essenzen schaffen will. Es ist demnach klar, dass dem Fabrikanten aus der Produktion von Essenzen kein Vortheil erwächst. Zur Darstellung von Parfümerien und Farbstoffen scheinen sie sich ebenfalls wenig zu eignen und selbst als sogenanntes Fleckenwasser ist ihre Anwendung beschränkt.

Da das Vermischen der schweren Oele mit leichten Kohlenwasserstoffen nicht zum Ziele führte, so war man bemüht, *durch Entziehung des Kohlenstoffs* ein leichteres, wasserstoffreicheres Produkt zu erzielen und es wurden seit 1849 vielfache Versuche angestellt, welche mehr oder minder ihrem Zwecke entsprechen. Besondere Beachtung verdienen die Destillationen der schweren Oele unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure oder concentrirtem Aetznatron; ferner das Leiten der Dämpfe der schweren Kohlenwasserstoffe über erhitzten resp. glühenden Kalk, Bimstein und ähnliche Stoffe. Liessen nun auch die erhaltenen Produkte in Hinsicht auf das specifische Gewicht, den Geruch und die Farbe fast nichts zu wünschen übrig, so war die quantitative Ausbeute jedoch der Art, dass an eine Einführung dieser Methoden in die Technik nicht zu denken ist. Auf der anderen Seite jedoch geben diese Arbeiten in wissenschaftlicher Beziehung Aufschlüsse über die Konstitution dieser Oele, die späterhin gewiss noch anderweitigen Nutzen bringen werden. Operationen, die der Verf. nach den verschiedenen obengenannten Methoden im Grossen ausführte, ergaben ihm nachfolgende Resultate:

α) *Destillation mit Schwefelsäure.* Die schweren Oele der Blätter- und Braunkohle sind in ihrer Zusammensetzung identisch und Homologe der Sumpfgas-Reihe, weshalb von beiden Oelen das gleiche Resultat erzielt wurde. 1000 Pfd. schwere Oele von 0,96 spec. Gew. wurden mit 5 Proc. Schwefelsäure von 66^0 B. gemischt und in einem

gusseisernen Kessel der Destillation unterworfen. Nachdem das Destillat entwässert worden war, wurde es mit Natronlauge behandelt und einer Rectifikation vermittelst Wasserdämpfen unterworfen. Um das Oel von einem Gehalt an schwefliger Säure oder Unterschwefelsäure zu befreien, wurde dasselbe mit einer mit Schwefelsäure gemischten chromsauren Kalilösung behandelt.

Destillations-Ergebnisse.

1000 Pfund Oel ergaben:	Pfund.	Proc.
Wasser	14	1,4
Harziger und kohlehaltiger saurer Rückstand im Kessel	198	19,8
Verlust durch Behandlung mit Natronlauge	46	4,6
Rectifikations-Rückstand	320	32,0
Verlust durch entweichende Gase	42	4,2
Farbloses Photogen	380	38,0
	1000 Pfd.	

Kostenberechnung: a) Unkosten.

	Thlr.	Sgr.	Pf.
10 Ctr. Oel von 0,96 spec. Gewicht à 6 Thlr. =	60	—	—
Schwefelsäure und Natronlauge	6	—	—
Kohlen und Arbeitslohn	2	20	—
	68	20	—

b) Werth der erhaltenen Produkte.

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
320 Pfd. rückständiges Oel der Rectifikation à 6 Thlr.	19	6	—			
380 Pfd. Photogen à 12 Thlr.	45	18	—			
	64	24	—			
				64	24	—
Verlust				3	26	—

β) Destillation mit Aetznatron. 1000 Pfd. Oel von 0,96 spec. Gew. wurden mit 5 Proc. Natronlauge von 1,72 spec. Gew. = 53,8 Proc. Natrongehalt gemischt und alsdann bei vorsichtiger Feuerung, um das Uebersteigen zu verhüten, destillirt. Das entwässerte Destillat wurde mit Säuren und Alkalien behandelt. Die Rectifikation des behandelten Oeles geschah vermittelst Wasserdämpfen. Dasselbe brannte mit einer schönen weissen Flamme, ohne den Docht zu verharzen oder zu verkohlen, und ohne schweflige Säure zu entwickeln.

Gewichts-Ergebnisse.

1000 Pfund Oel ergaben:	Pfund.	Proc.
Photogen von 0,830 spec. Gewicht	150	15,0
Oelrückstand bei der Rectifikation	662	66,2
Verlust bei der Destillation über Natron, in harzigem Kokesrückstand und Gasen bestehend	125	12,5
Verlust durch die Behandlung mit Schwefelsäure und Natron	63	6,3
	1000 Pfd.	

Kostenberechnung: a) Unkosten.

	Thlr.	Sgr.	Pf.
10 Ctr. schweres Oel à 6 Thlr.	60	—	—
Chemikalien	5	20	—
Kohlen und Arbeitslohn	2	20	—
	68	10	—

b) Werth der erhaltenen Produkte.

	Thlr.	Sgr.	Pf.			
662 Pfd. Rectifikationsrückstand à 6 Thlr.	39	21	7			
150 Pfd. Photogen à 12 Thlr.	18	—	—			
	57	21	7			
				57	21	7
			Verlust	10	18	5

γ) Zersetzung der Dämpfe durch glühenden Kalk. Eine gusseiserne Destillirblase wurde mit 1000 Pfd. schwerem Oel von 0,96 spec. Gew. gefüllt. Der Hut und Schnabel der Blase wurden mit Sand bedeckt, so dass fast kein Oel durch Luftkühlung condensirt werden konnte. Der Schnabel mündete in ein gusseisernes Rohr von 18 Zoll lichter Weite und 13 Fuss Länge, welche mit nussgrossen gebrannten Kalkstücken gefüllt war und durch eine besondere Feuerung dunkelrothglühend erhalten wurde. Die Oeldämpfe passirten so den schwach glühenden Kalk und gelangten aus der entgegengesetzten Mündung des Rohres in einen Condensationskasten, aus welchem dann die mit Oel geschwängerten Gase eine 120 Fuss lange Schlange durchstrichen. Die Destillation fand unter einer starken Gasentwickelung statt; die Gase brannten mit hellleuchtender Flamme und bestanden aus Sumpf- und Leuchtgas neben Kohlenoxyd, Wasserstoff und geringen Mengen Kohlensäure und Acetylen. Das erhaltene Destillat war ziemlich stark braun gefärbt, roch stark nach Kreosot, resp. Carbolsäure, und hatte ein spec. Gew. von 0,920. Schon nach einer vierstündigen Destillationszeit wurden die Oele allmälig schwerer; nach acht Stunden war die ganze Operation beendet. Das Rohr, welches mit Kalk gefüllt und bei der Operation jedenfalls mit Kohlenstoff imprägnirt worden war, wurde bis zur hellen Rothglut erwärmt und mittelst atmosphärischer Luft, welche man durchstreichen liess, der Kohlenstoff verbrannt. Nach einer zehnstündigen Unterbrechung wurde eine zweite Operation mit 1000 Pfd. schwerem Oele vorgenommen, welche ganz in derselben Weise wie die vorherige verlief. Das Destillat von beiden Operationen wurde zusammen gegeben und zuerst mit Alkalien zur Abscheidung des Kreosots und der Carbolsäure behandelt. Das gewaschene Oel wurde vermittelst Wasserdämpfen rectificirt.

Quantitative Ergebnisse der Operation.

2000 Pfund schweres Oel ergaben:	Pfund.	Proc.
Photogen von 0,830 spec. Gewicht	520	26,00
Oelrückstand bei der Rectifikation	869	43,45
Verlust durch Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure	260	13,00
Kokesähnlicher Rectifikationsrückstand im Kessel	60	3,00
Verlust durch Ablagerung von Kohlenstoff aus dem Gase im Kalk etc.	291	14,55
	2000 Pfd.	

Kostenberechnung: a) Unkosten.

	Thlr.	Sgr.	Pf.
20 Ctr. Oel à 6 Thlr.	120	—	—
Chemikalien	12	—	—
Feuerung und Arbeitslohn	9	20	—
	141	20	—

b) Werth der Produkte.

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
520 Pfd. Photogen (von gelblicher Farbe) spec. Gew. 0,830 à 10 Thlr. per 100 Pfd.	52	—	—			
Rückständiges Oel bei der Rectifikation 869 Pfd. à 6 Thlr. per 100 Pfd.	52	4	2			
	104	4	2			
				104	4	2
Verlust				37	15	10

Es wurden auch die schweren Oele des canadischen und pensylvanischen Petroleums auf ganz gleiche Weise behandelt und ebenso ungünstige Resultate in pecuniärer Beziehung erzielt.

δ) Zersetzung der Oele durch schwaches Glühen. Nachdem die Zersetzungen der schweren Mineralöle bei Gegenwart mächtig angreifender Reagentien keine günstigen Resultate ergeben hatten, wurde die Zersetzung durch hohe Temperaturen (schwaches Glühen) in Anwendung gebracht. Die Zersetzung fand in gezogenen schmiedeeisernen Röhren statt. Dieselben waren theils leer, theils mit Eisendrehspähnen gefüllt, um eine grössere Zersetzungsfläche zu erhalten, und wurden alsdann die betreffenden Kohlenwasserstoffe dampfförmig durch diese im Glühen gehaltenen Röhren getrieben. Durch eine höchst sorgfältige Kühlung wurden alsdann die flüssigen Spaltungsprodukte abgeschieden, die sich entwickelnden Gase hingegen in einem Gasometer aufgefangen. Die sich entwickelnden Gase bestanden aus Acetylen, Elayl, Sumpfgas und geringen Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Das Elaylgas trat in grösster Menge auf; demnächst folgte das Acetylen und dann das Sumpfgas. Das bei der Zersetzung des Benylwasserstoffes $C_{30}H_{32}$ [1]) erhaltene Destillat

1) So nennt der Verf. den Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{32}$, welcher in der

war von hellbrauner Farbe und hatte ein spec. Gew. von 0,775; es betrug ca. 75 Proc. des angewandten Kohlenwasserstoffes. Nach der bekannten Reinigungsmethode erhielt er ein Oel, welches zum grössten Theil aus einem Körper bestand, dessen Siedepunkt zwischen 155° und 160° C. lag, und der ein spec. Gew. von 0,755 hatte. Die procentische Zusammensetzung entsprach dem Rutylwasserstoff $C_{20}H_{22}$.

Somit war also der Benylwasserstoff durch die Zersetzung zum grössten Theil in Rutylwasserstoff übergeführt worden. In gleicher Weise wurde der Myristylwasserstoff $C_{28}H_{30}$ der Zersetzung unterworfen. Die bei der Spaltung auftretenden gasförmigen Produkte waren in qualitativer Hinsicht gleich denen des Benylwasserstoffes. Die Ausbeute an verdichtbaren flüssigen Produkten betrug ca. 70 Proc. von der angewandten Substanz. Das spec. Gew. war 0,765. Das flüssige Destillat bestand zum grössten Theil aus einem Oel, dessen Siedepunkt zwischen 135° und 140° C. lag. Der Siedepunkt, das spec. Gew. und die procentische Zusammensetzung sprachen für den Pelargylwasserstoff $C_{18}H_{20}$. Der Cocinylwasserstoff $C_{26}H_{28}$ [1]), der Spaltung unterworfen, ergab zum grössten Theil Caprylwasserstoff $C_{16}H_{18}$, dessen Anwesenheit durch analytische Belege dargethan wurde. Wenn auch diese Ergebnisse nur annährend ein Bild der Spaltungsweise der schweren Kohlenwasserstoffe geben, so wird doch dadurch der positive Beweis geliefert, dass durch die Spaltung der schweren Oele mittelst schwacher Glühhitze, leichtere Kohlenwasserstoffe zu erzeugen sind.

ε) *Zersetzung der schweren Oele* (als Nebenprodukte der Photogenfabrikation) *durch schwaches Glühen*. Der zur Zersetzung angewandte Apparat bestand aus einer Destillirblase von Gusseisen, deren Schnabel mit einem Röhrensystem in Verbindung stand, welches in einem Metallbade lag und durch dasselbe auf einer constanten Temperatur erhalten wurde. Bei diesem Oele wurde sowol das Blei-, wie das Zink- und Antimonbad in Anwendung gebracht. Die beiden ersteren Bäder lieferten eine zu geringe Temperatur, letzteres Bad, welches einen erhöhten Erhitzungsgrad zuliess, begünstigte die Zersetzung, musste jedoch später durch ein Sandbad, dessen Temperatur annährend 500°—550° C. betrug, ersetzt werden. 500 Pfd. schweres Oel von 0,995 spec. Gew. wurden in die Blase gegeben und einer ziemlich raschen Destillation unterworfen. Der Process verlief nicht stürmisch, sondern sehr ruhig und die sich entbindenden Gase, welche die Kühlvorrichtungen passirt hatten, traten fast farblos zu Tage. Die flüssigen Produkte waren wenig stark gefärbt. Das Destillat wurde mit Natronlauge

---

homologen Reihe (vergl. Jahresbericht 1863 p. 672) auf den Myristylwasserstoff folgt.

1) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 672.

behandelt, wobei sich das Oel erwärmte und eine starke Mittelschicht von Kreosot- und carbolsaurem Natron bildete. Die zur Zersetzung angewandten Oele waren früher auf Kreosot- resp. Carbolsäure-Gehalt geprüft worden, und es ergab sich, dass diese Körper in dem Oele nicht enthalten waren. Es musste sich also bei der Spaltung Kreosot, resp. Carbolsäure, gebildet haben und der Gehalt an Schwefelsäure, die den Sauerstoff lieferten, dazu beigetragen haben. Von der Natronlauge getrennt, wurde die Reinigung nach des Verfassers Methode vorgenommen, d. h. nach der Behandlung mit Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Abstumpfen der Säure, vermittelst Wasserdämpfen rectificirt. Es wurden aus 500 Pfd. schweren Oelen erhalten:

Photogen	70	Pfd.	spec. Gew. 0,815
Essenz	10	„	„ „ 0,760
Rectifikationsrückstand	271½	„	
Verlust durch Behandlung mit Säuren und Alkalien	23½	„	
Kokesrückstand in der Blase	30	„	
Verlust durch Gase etc.	95	„	
	500	Pfd.	

Kostenberechnung: a) Unkosten.

	Thlr.	Sgr.	Pf.
5 Ctr. Paraffinöl à 6 Thlr.	30	—	—
Chemikalien	4	20	—
Kohlen und Arbeitslohn	3	15	—
	38	5	—

b) Werth der erhaltenen Produkte.

	Thlr.	Sgr.	Pf.
70 Pfd. Photogen, 100 Pfd. à 12 Thlr.	8	12	—
271 Pfd. Rectifikationsrückstand, 100 Pfd. à 6 Thlr.	16	8	8
10 Pfd. Essenz à 9 Thlr.	—	27	—
30 Pfd. Kokesrückstand, 100 Pfd. à 10 Sgr.	—	3	—
Werth der Reinigungsabfälle, à Ctr. 2 Thlr., 1 Ctr.	2	—	—
	27	10	8

	Thlr.	Sgr.	Pf.
	27	10	8
Verlust	10	25	4

Sämmtliche Ergebnisse sprechen für die technische Unzulässigkeit der Methode, durch Glühen die Spaltung der Oele zu erwirken. Es wurden ferner die schweren Braunkohlen- und Torföle derselben Procedur unterworfen, wobei den spec. Eigenschaften der Oele Rechnung getragen wurde. Aber alle diese im Grossen ausgeführten Versuche führten in letzterer Hinsicht zu keinem günstigen Resultate. Die schweren Petroleum-Oele ergaben eben so wenig ein günstiges Resultat. Der Fabrikant, welcher aus Braunkohlen, Torf und anderen bituminösen Fossilien Photogen etc. erzeugt und nicht von vorne herein

durch seine Theererzeugung einen hohen Gehalt an Photogen erzielen kann, thut besser, seine schweren Oele so zu reinigen und zu präpariren, dass sie entweder als Maschinenöl oder als Spindelöl in den Spinnereien zu verwenden sind.

H. Vohl hatte in einer im vorigen Jahre[1]) veröffentlichten Abhandlung über die trockene Destillation bituminöser Fossilien das von Breitenlohner[2]) empfohlene Glühverfahren bei der Aufbereitung der Torföle als für die Technik nicht praktisch bezeichnet, worauf Breitenlohner[3]) replicirt und seine Behauptungen aufrecht hält. (In der Entgegnung Breitenlohner's finden sich die Bezeichnungen Kreosot, Carbolsäure und Cresylalkohol in anderem Sinne gebraucht, als es gewöhnlich der Fall ist. Wenn nun gleich zugegeben werden muss, dass in Bezug auf das Kreosot und ihm verwandte Körper trotz der neuen Arbeiten von A. E. Hoffmann[4]) und v. Gorup-Besanez[5]) eine grosse Begriffsverwirrung herrscht, so scheinen doch folgende Punkte festzustehen, an die man sich so lange zu halten hat, bis neuere Untersuchungen grösseres Licht über die vorliegende Frage verbreiten: α) das Kreosot ist ein Gemenge der drei homologen Körper:

Phenol (Carbolsäure, Phenylalkohol) $C_{12}H_6O_2$
Cresol (Cresylsäure, Cresylalkohol) $C_{14}H_8O_2$
Phlorol (Phlorylsäure, Phlorylalkohol) $C_{16}H_{10}O_2$;

β) das Kreosot ist ein Produkt der trocknen Destillation von Steinkohle, Braunkohle, Torf und Holz und besteht bei Steinkohle vorwiegend aus Phenol, bei Holz dagegen vorherrschend aus Cresol und Phlorol. W.)

H. Vohl[6]) sucht gewisse Verbesserungen in der Destillation des Branntweins auf die Destillation der Erd- und Theeröle zum Zweck der Erzielung einer grösseren Ausbeute an Leuchtöl anzuwenden und nennt diese Art der Destillation die fraktionirte Destillation bei constantem Niveau. Sie unterscheidet sich von einer gewöhnlichen Fraktionirung nur dadurch, dass man in dem Generator stets so viel Flüssigkeiten zufliessen lässt, als durch die Dämpfe demselben entführt wird. Die Beibehaltung des constanten Niveaus lässt somit ein ununterbrochenes Fortarbeiten bis zu einer gewissen Grenze zu. Der Verf. hat nun erfahren, dass bei den verschiedenen Theer-

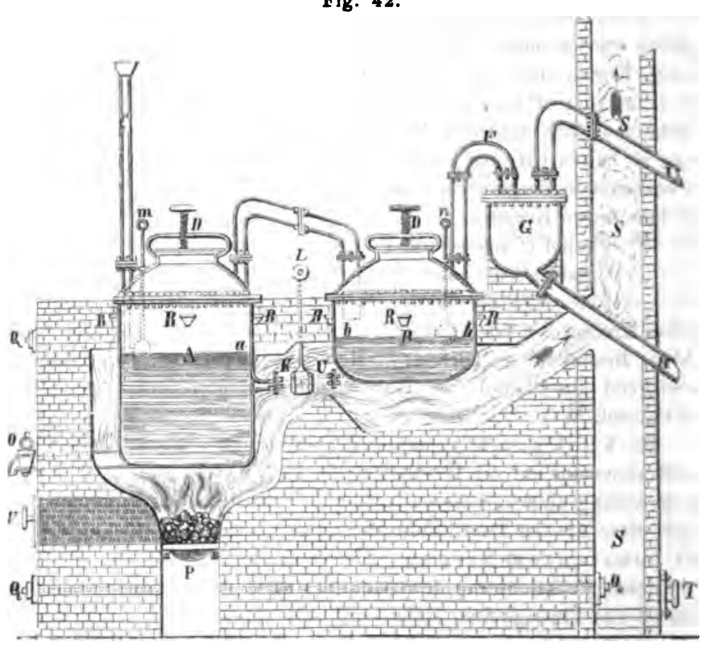
---

1) Jahresbericht 1864 p. 671.
2) Jahresbericht 1863 p. 686.
3) Breitenlohner, Dingl. Journ. CLXXV p. 392—396.
4) A. E. Hoffmann, Journ. für prakt. Chemie XCVI p. 225.
5) v. Gorup-Besanez, Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 63.
6) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXVII p. 133; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1434; Neue Gewerbebl. für Kurhessen 1865 p. 723.

ölen die Trennung durch blosse Fraktionirung in gewöhnlichen Kesseln eine höchst schwierige ist und dass bei gewissen Mischungsverhältnissen der schweren und leichten Oele grosse Mengen der letzteren von den ersteren zurückgehalten werden, oder aber die leichten Oele mit den schweren Oelen zusammen überdestilliren, weil der Siedepunkt dieser Gemische sehr hoch liegt. Es ist deshalb an eine Trennung auf diese Weise nicht zu denken. Vielfache Rectifikationen selbst liefern nicht den ganzen Gehalt an leichtem Oel; dabei ist der Verlust durch Zersetzung, abermalige Behandlung mit Säuren und Alkalien so gross, dass diese Methode in der Technik nicht Nutzen bringend ist.



Fig. 42.



Um den Nachweis zu liefern, wie fest gebunden die leichten Oele von den schweren gehalten werden, wurden umfassende Versuche angestellt, die in unserer Quelle speciell beschrieben sind. Auf die Resultate dieser Versuche hin, construirte der Verfasser seinen Fraktionirungs-Apparat (Fig. 42). *A* und *B* zwei gusseiserne Destillirkessel; *C* Zuflussrohr, welches 3 bis 4 Zoll in die Flüssigkeit eintaucht. *D* und *D* Mannloch mit Deckelverschluss. *E* Abzugs-, resp. Steigrohr für die in *A* sich entwickelnden Oeldämpfe, wodurch dieselben nach *B* geführt werden. *F* Abzugs-, resp. Steigerohr für die Oeldämpfe, welche nach

G, dem Separator, übertreten. *H* Abzugsrohr für die schweren Oele, welches mit einer Kühlschlange in Verbindung steht. *I* Abzugsrohr für die leichtesten Oele, ebenfalls mit einem Kühlapparat in Verbindung. *K* Verbindungsrohr zwischen beiden Kesseln, welches den Krahnen *U* eingeschraubt enthält, den man durch die Handhabe *L* öffnen und schliessen kann, was das Ablassen der in *B* angesammelten Flüssigkeit nach *A* ermöglicht. *m* und *n* zwei Schwimmer, wovon *m* so eingerichtet ist, dass beim Steigen der Flüssigkeit in *A* über das Niveau *a*, *a* derselbe durch eine Hebelvorrichtung den Zuflusshahn für das Rohr *C* schliesst; *n* dagegen ist mit einem losen Ventilschluss angelegt, der sich bei zu hohem Niveau öffnet. *O* Ablasskrahn für die in *A* angesammelten schweren Oelrückstände. *P* Feuerung, welche den Kessel *A* und *B* erhitzt und bei *V* die Thüre zum Feuerschüren hat. *Q Q Q* Verankerung des Mauerwerks. *R*, *R*, *R* Ansatzlappen zur Befestigung der Kessel in dem Mauerwerk. *S*, *S*, *S* Kamin. *T* Thüre zum Reinigen des Kamins. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so wird *A*, bis *a*, *a* durch das Zuflussrohr *C* gefüllt, der Inhalt durch die Feuerung bei *P* zum Sieden gebracht und alsdann ein dünner continuirlicher Strahl durch *C* zufliessen gelassen. Der Zug, welcher gewöhnlich unter beiden Kesseln *A* und *B* hinstreicht, um beide zu erwärmen, wird so lange durch einen Schieber von dem Kessel *B* abgehalten und durch einen anderen Canal direct in den Schornstein geführt, bis der Kessel *A* im starken Destilliren begriffen, B sowol wie der Separator stark erwärmt, und durch das Rohr *H* ein beständiger Oelstrahl als Destillat in die Vorlage gelangt ist. Nun wird der Schieber, welcher den Zug von *B* abgehalten hat, geöffnet und der directe Zug von *P* nach dem Kamine gesperrt. Man erhält nun durch *I* leichtere Oele und durch *H* schwerere Oele. In *B* bleiben sehr schwere Oele zurück. Schliesst *m* den Zufluss, so muss das Feuer verstärkt werden. Hebt sich das Ventil durch den Schwimmer *n* bei der Blase *B*, so ist dies ebenfalls ein Zeichen von zu schwachem Feuer, welches eine zu starke Condensation im Kessel *B* verursachte, oder aber der Schieber, welcher die Feuerung von *B* abhielt, ist zu spät aufgezogen worden. Ist *A* abgetrieben, was man sehr bald durch die Erfahrung lernt, so wird das Feuer mit nasser Asche gedeckt und der Rückstand in *A* durch einen Oelrefrigator, der aus einem Röhrensystem von Gusseisen besteht, welches in einem Gefässe mit Wasser liegt, in ein eisernes Reservoir, welches fest zugedeckt wird, abgelassen. Alsdann lässt man den Inhalt von *B* durch *K* und *U* nach *A* fliessen, ersetzt das Fehlende bis zur Linie *a*, *a* durch Zufluss bei *C*, und indem man durch den Schieber den Zug nach *B* abgeschnitten hat, beginnt man wieder wie anfangs angegeben. Ein solcher Apparat [1])

1) Thiriart u. Co. in Cöln liefern derartige Apparate.

kann bequem in 12 Stunden 30 Ctr. fertiges Photogen liefern. Er bietet ferner den Vortheil, dass nach der Theerdestillation bei richtiger Behandlung der Rohöle sofort gutes Brennöl erhalten wird. Bei den amerikanischen Erdölen liefert er sogar mit Umgehung der Rohdestillation sofort fertige Brennöle, die von aller Essenz befreit sind. Schliesslich bemerkt der Verf. noch, dass dieser Apparat auch zur Destillation der Steinkohlentheeröle mit grossem Vortheil zu verwenden ist und fast die doppelte Ausbeute an basenbildenden Kohlenwasserstoffen, welche zur Farbenfabrikation geeignet sind, dadurch erzielt wird.

Thenius[1]) giebt Notizen über die directe Steinkohlentheergewinnung, die bis jetzt sehr wenig im Grossen betrieben wurde. Nur in England sei ein Etablissement, in welchem Steinkohle (Cannelkohle) mit Beihülfe von Wasserdampf destillirt wurde, wobei ein paraffinreicher Theer sich bilde. Verf. bemerkt hierzu, dass das so erhaltene Paraffin einen niedrigeren Schmelzpunkt habe als das aus Braunkohlen erhaltene und überhaupt nicht aus allen Steinkohlensorten dargestellt werden könne. Nach seiner Ansicht würde die directe Theererzeugung jedenfalls noch eine gewinnbringende sein, wenn die Fabrik in der Nähe einer Steinkohlengrube angelegt und zur Destillation eine geringere Steinkohle verwendet würde, die einen zusammenhängenden, verkäuflichen Koks hinterlässt. Die überhitzten Wasserdämpfe dürften nicht in Metallröhren, deren Abnutzung zu gross ist, sondern müssten in Kästen von feuerfestem Thone erzeugt werden, wie sie Thenius bereits früher construirt hat. Es ergaben 100 Th. Steinkohle

	durch trockene Destillation.	mit überhitztem Wasserdampfe.
Theer	5,5 Proc.	6,8 Proc.
Ammoniakwasser	11,3 „	unbestimmbar
Kokes	68,2 „	68,0 Proc.
Gase	15,0 „	unbestimmbar

Ferner ergaben 100 Th. Steinkohlentheer

	als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen.	als Hauptprodukt durch trockene Destillation gewonnen.	als Hauptprodukt durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnen.
Ammoniakwasser	4,0 Proc.	4,00 Proc.	6,22 Proc.
Rohes leichtes Oel (spec. Gew. 0,900)	4,0 „	30,32 „	25,34 „
Rohes schweres Oel (spec. Gew. 1,020)	32,0 „	38,13 „	32,53 „
Paraffinhaltiges Oel	—	—	13,68 „
Asphaltpech	56,0 „	18,75 „	16,03 „
Gase und Verlust	4,0 „	8,50 „	6,20 „
	100,0 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.

1) Thenius, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 292; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1143; Chem. Centralbl. 1865 p. 715.

Die beiden letzten Sorten zeigen also eine nicht unbeträchtliche Zunahme der leichten Oele und Abnahme der Asphaltmenge. Der Werth der mit überhitztem Wasserdampfe aus der Steinkohle erzeugten Destillationsprodukte ist jedenfalls ein höherer, als der durch trockene Destillation gewonnenen, namentlich weil erstere wasserstoffreichere Produkte sind, die bei der weiteren Reinigung zur Verbrennung in Lampen brauchbare Oele geben. Am vortheilhaftesten würde diese Methode sich stellen, wenn man sie mit der Koksgewinnung im Grossen vereinigen könnte. Schliesslich sei noch bemerkt, dass der in Dresden lebende Verf. sich zu weiteren Mittheilungen über diesen Gegenstand erbietet.

G. Thenius[1]) stellte Untersuchungen an über den Holztheer und dessen Produkte der Destillation, wobei er hauptsächlich festzustellen suchte, ob der als Nebenprodukt der Holzgasfabrikation auftretende Theer ebenso gut wie der durch die Meilerverkohlung erzeugte zum Schiffbau, zur Darstellung von Schusterpech und zur Fabrikation von Schmierfett Verwendung finden könne. Es hat sich nun aus der Untersuchung ergeben, dass diess nicht der Fall ist; zu diesem ungünstigen Resultate trägt auch der Umstand bei, dass der Geruch der Destillationsprodukte der bei der Holzgasfabrikation gewonnenen Theere sich mehr dem Steinkohlentheer nähert, während diejenigen der Meilertheere sehr wenig Geruch besitzen[2]). Der in Niederösterreich im Handel vorkommende Holztheer wird zum grossen Theil aus dem Holze der Schwarzföhre gewonnen, welche bekanntlich den Terpentin liefert. Es werden zur Meilerverkohlung nur solche Bäume benutzt, welche wenig oder gar keinen Terpentin mehr geben. Das Holz ist daher auch harzarm und liefert ein Theerprodukt, welches sich von den übrigen Theeren, namentlich den böhmischen, in Farbe und Geruch wesentlich unterscheidet. Es stellt eine dicke, schwarze, syrupähnliche Masse dar, welche ein spec. Gewicht von 1,075 besitzt und noch einen nicht unbedeutenden Gehalt an essigsaurem Wasser oder rohem Holzessig hat. Die Menge dieses rohen Holzessigs beträgt durchschnittlich 20 bis 25 Proc. und ist dieselbe im Winter, wo sich das Wasser schwerer trennen lässt, immer grösser als im Sommer. Dieser Holzessig enthält 5 bis 6 Proc. Essigsäurehydrat und man gewinnt die Essigsäure am besten durch Neutralisation des essigsauren Wassers mit Kalk, Filtration und Eindampfen der Flüssigkeit bei mässiger Hitze. Der so erhaltene rohe essigsaure Kalk kann entweder

---

1) G. Thenius, Dingl. Journ. CLXXV p. 311.

2) In Knapp's chem. Technologie, 3. Aufl. 1865, Bd. I p. 246 ist der Thermokessel beschrieben und abgebildet, welcher gegenwärtig in Schweden und Russland mit vielem Vortheil zum Theerschwelen Anwendung findet.

noch weiter gereinigt oder direct zur Darstellung von roher concentrirter Essigsäure verwendet werden. Die Destillation des Holztheeres wird in grossen gusseisernen Blasen vorgenommen, welche am Boden ein Abflussrohr haben, um die pechartigen Rückstände nach vollendeter Destillation ablassen zu können; man lässt den Deckel der Destillirblase im Anfange offen und unterhält so lange ein gelindes Feuer (während der Theer tüchtig umgerührt wird), bis die Masse im Kessel nicht mehr steigt. Hierauf wird der Deckel geschlossen und so lange gelindes Feuer unterhalten, bis alles Wasser übergegangen ist. So lange bei der Destillation des Holztheeres Wasser übergeht, wird dasselbe von einem anfangs hellen, später in Berührung mit der atmosphärischen Luft dunkelbraun werdenden Oele von einem spec. Gewichte von 0,966 begleitet. Dieses Oel besitzt einen sehr unangenehmen, sauren, penetranten Geruch. Nach dem Entweichen der letzten Wassertheile aus dem Kessel, welches sich durch ein starkes Geräusch kund giebt, geht ein schweres Oel von 1,014 spec. Gewicht und gelblichgrüner Farbe über. Die Menge des leichten Oeles beträgt durchschnittlich 10 Proc., die des schweren Oeles 15 Proc. Nachdem im Ganzen 25 Proc. Oel und circa 20 Proc. essigsaures Wasser abgezogen worden sind, unterbricht man die Destillation und lässt nach Verlauf von 6 bis 8 Stunden die noch heisse, flüssige, pechige Masse aus dem Kessel mittelst des Abflussrohres ablaufen. Das erkaltete Pech kommt in Kisten gegossen unter dem Namen Schusterpech in den Handel. Es lässt sich, zwischen den Fingeru erwärmt, leicht kneten und in lange Fäden ziehen. Die Ausbeute beträgt gegen 50 Proc. Es folgen nun die quantitativen Analysen einiger Theere.

α) *Niederösterreichischer Holztheer aus der Schwarzföhre*, spec. Gewicht 1,075. 100 Th. gaben bei der trockenen Destillation:

20 Theile essigsaures Wasser,
10 „ leichtes Holzöl, spec. Gew. 0,966,
15 „ schweres „ „ „ 1,014,
50 „ Schusterpech,
5 „ Verlust.
100 Theile.

β) *Böhmischer Holztheer*, spec. Gewicht 1,116. 100 Th. Theer gaben:

10 Theile essigsaures Wasser,
5 „ leichtes Oel, spec. Gew. 0,977,
15 „ schweres „ „ „ 1,021,
65 „ Schusterpech,
5 „ Verlust.
100 Theile.

Der böhmische Holztheer ist durchscheinend und hat eine hell gelbbraune Farbe, sowie griesähnliche Beschaffenheit und ist dick-

flüssiger als der niederösterreichische. Das leichte Oel besitzt ein spec. Gewicht von 0,977, ist bei der Destillation anfangs gelblich, färbt sich jedoch in Berührung mit der Luft bald braun und hat einen aromatischeren Geruch als das von niederösterreichischem Theer gewonnene. Das Schusterpech zeichnet sich durch einen sehr milden Geruch und etwas grössere Klebrigkeit aus, und ist ein beliebter Handelsartikel. Wahrscheinlich werden zu den böhmischen Holztheeren harzreiche Hölzer verwendet, namentlich die Wurzelstöcke, welche viele Harztheile enthalten.

γ) *Holztheer aus der Linzer Gasanstalt* [1]), spec. Gewicht 1,160. 100 Th. Theer gaben:

7	Theile	essigsaures Wasser,
11	„	leichtes Holzöl, spec. Gew. 1,014,
20	„	schweres „ „ „ 1,029,
60	„	schwarzes Pech,
2	„	Verlust.
100	Theile.	

Dieser Theer ist sehr dünnflüssig, dunkelschwarz und von sehr starkem, dem Steinkohlentheer ähnlichen Geruch. Die bei der Destillation erhaltenen Oele dunkeln ebenfalls sehr bald in Berührung mit der atmosphärischen Luft nach, wie die der zwei vorhergehenden Theere. Das Pech ist glänzend schwarz, sehr spröde und lässt sich nicht als Schusterpech, sondern bloss zu Asphaltlacken verwenden. In dem Holztheer der Gasanstalten scheint mehr ausgeschiedener Kohlenstoff und Naphtalin enthalten zu sein, welches sich bei der sehr grossen Hitze in den Retorten gebildet hat, während der bei der Meilerverkohlung erhaltene Theer mehr Paraffin und Brandharze enthält. Bei der sehr grossen Sprödigkeit des Peches lässt sich dasselbe zum Schiffbau auch nicht verwenden.

δ) *Holztheer aus der Salzburger Gasanstalt*, spec. Gewicht 1,180. 100 Th. Theer gaben bei der trockenen Destillation:

20	Theile	essigsaures Wasser,
10	„	leichtes Holzöl, spec. Gew. 1,012,
15	„	schweres „ „ „ 1,022,
45	„	schwarzes Pech,
10	„	Verlust.
100	Theile.	

Die Destillationsprodukte sind denjenigen des Linzer Theeres sehr ähnlich, nur ist das Pech etwas weicher und nicht so spröde. Als

1) Eine ausführliche Darlegung der Zusammensetzung des Holztheers (als Nebenprodukt der Holzgasfabrikation) findet sich in W. Reissig, Handbuch der Holzgas- und Torfgasbeleuchtung, München 1863 p. 64—68.
D. Red.

Schusterpech kann es jedoch ebenfalls nicht verwendet werden, hauptsächlich wegen seines starken Geruches.

Was die *Reinigung der rohen Holzöle* betrifft, so werden bei der Destillation der Holztheere aus gusseisernen Blasen sehr viele Brandharze noch in die Destillationsprodukte übergeführt und die erhaltenen Oele verharzen sehr bald an der Luft, so dass man bei einer nochmaligen Rectifikation der Rohöle einen dicken, pechähnlichen Satz erhält. Das bei dieser Operation übergehende Holzöl besitzt schon eine hellere Farbe und die ersten Portionen haben ein geringeres spec. Gewicht; sie sind mit Methylalkohol gemischt, den man durch wiederholte Rectifikationen daraus gewinnen kann. Das später übergehende Oel ist von hellgelber Farbe, welche jedoch an der Luft nachdunkelt; zuletzt geht ein gelbgrünlich gefärbtes Oel von minder starkem Geruch über. Man erhält von 100 Th. dieses Rohöles: 25 Th. schwarzen Satz, 70 Th. rectificirtes Holzöl, leichtes und schweres, 5 Th. Destillationsverlust. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass nur die Rohöle des niederösterreichischen Holztheeres die so eben beschriebenen Eigenschaften und quantitativen Ausbeuten besitzen, während die von den böhmischen Theeren und die der Gasanstalten nicht so viel satzartige Produkte geben.

Der Verf. reinigte das erhaltene rectificirte Holzöl weiter, indem er es mit 15procentiger Aetznatronlauge behandelte und das von der kreosothaltigen Lauge abgezogene Oel in einer neuen reinen Destillirblase rectificirte. Bei dieser Operation bleibt wiederum ein satzartiger, fettiger Rückstand, circa 40 Proc., welcher dem vorhergehenden ziemlich ähnlich ist. Das hierbei übergehende Oel ist bereits sehr rein, von hellgelber Farbe und nicht zu starkem Geruch. Es enthält jedoch noch Kreosot, welches den Holzölen sehr hartnäckig anhängt, wesshalb man noch eine zweimalige Behandlung mit Aetznatronlauge und wiederholte Rectifikation vornehmen muss, wobei stets wieder satzähnliche Rückstände in der Destillirblase verbleiben. Das bei der letzten Rectifikation gewonnene erste leichte Oel ist vollkommen wasserhell, leicht beweglich, destillirt in einer Glasretorte leicht über und besitzt einen durchdringenden Geruch, ähnlich dem rohen Terpentinöl, sowie ein sehr grosses Lichtbrechungsvermögen; an der Luft färbt sich dasselbe etwas hellgelb. Das zweite schwerere Oel besitzt eine gelbliche Farbe, ist sehr fettig und hat wenig Geruch. Es riecht angenehm gewürzhaft und hinterlässt auf der Zunge einen beissenden, unerträglichen Geschmack. Der Hauptbestandtheil dieses Oeles scheint Kapnomor zu sein. Zum Schlusse giebt der Verf. die Rectifikationen und Fractionirungen nebst Angabe der specifischen Gewichte der einzelnen Rectifikate: Das rohe leichte und schwere Holzöl vom niederösterreichischen Holztheer aus Schwarzföhre zeigt, wenn man es vermischt, ein durch-

schnittliches spec. Gewicht von 1,014. Dieses Oel wurde in Quantitäten von acht Centnern auf eine gusseiserne Destillirblase gegeben und der Rectifikation unterworfen; nach je 25 Pfd. des übergegangenen Rectifikates wurde dasselbe auf das specifische Gewicht geprüft, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

1.	Destillat von brauner Farbe, spec. Gew.	0,897	Je 25 Pfund.
2.	„ „ gelber „ „	0,915	
3.	„ „ „ „ „	0,953	
4.	„ „ „ „ „	0,966	
5.	„ „ „ „ „	0,979	
6.	„ „ „ „ „	0,986	
7.	„ „ „ „ „	0,993	Je 50 Pfund.
8.	„ „ „ „ „	0,996	
9.	„ „ „ „ „	0,999	
10.	„ „ „ „ „	1,000	Je 100 Pfund.
11.	„ „ „ „ „	1,014	
12.	„ „ „ „ „	1,025	

Es bleibt ausserdem ein satz- und pechartiger Rückstand in der gusseisernen Destillirblase, welcher circa 200 Pfd. beträgt. Die Destillate 1, 2 und 3 enthalten noch ziemlich viel Holzessigsäure, welche man entweder durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali oder mit 15procentiger Aetznatronlauge entfernen kann. Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Kali färbt die sich abscheidende Flüssigkeit sich röthlich, später wird sie wieder gelb und das obenauf schwimmende Oel nimmt nach und nach eine gelbbraune Farbe an. Nach Behandlung der drei ersten Portionen des Rectifikates mit 15procentiger Aetznatronlauge, Abziehen des Gesättigten und Rectifikation des Oeles, wurde folgendes Resultat erhalten:

1.	Rectifikat, spec. Gew.	0,853
2.	„ „ „	0,915
3.	„ „ „	0,953
4.	„ „ „	0,966
5.	„ „ „	0,988
6.	„ „ „	1,014
7.	„ „ „	1,020
8.	„ „ „	1,025

Es bleibt auch hierbei ein dicker, satzähnlicher, pechiger Rückstand, der circa 30 Proc. beträgt. Das erste Rectifikat von 0,853 spec. Gewicht wurde wiederholt mit Aetznatronlauge zur Entfernung des Kreosotes und hierauf mit concentrirter englischer Schwefelsäure behandelt, gut gewaschen und dann in einer tubulirten Glasretorte rectificirt. Die einzelnen Rectifikate hatten folgende spec. Gewichte:

1.	wasserhell,	0,820	spec. Gew.
2.	wasserhell,	0,828	„ „
3.	gelblich,	0,833	„ „
4.	gelb,	0,838	„ „
5.	desgl.	0,843	„ „

Die gewonnenen Oele wurden alsdann wieder mit Aetznatronlauge und Schwefelsäure behandelt, gewaschen und nach und nach fünf Rectifikationen unterworfen. Bei der fünften Rectifikation zeigten sich folgende Siedepunkte und spec. Gewichte des Oeles:

zwischen	47 und 52° C.	spec. Gew.	0,660
„	52 und 57° C.	„ „	0,700
„	57 und 60° C	„ „	0,750
„	60 und 70° C.	„ „	0,800
„	70 und 80° C.	„ „	0,850

Die nachfolgenden Rectifikate 2, 3 bis 8 von 0,915 bis 1,025 spec. Gewicht wurden auf gleiche Weise behandelt und rectificirt, wobei sich kleine Mengen Oel von den niederen Siedepunkten ergaben, welche den vorhergehenden zugegeben wurden. Es ist noch zu bemerken, dass bei jeder Rectifikation ein dunkel gefärbter satzartiger Rückstand in der Retorte verblieb. Es stellten sich ausser obigen Siedepunkten noch folgende heraus:

zwischen	80 und 90° C.	ein Oel	von 0,902	spec. Gew.
„	90 und 100° C.	„ „	von 0,935	„ „
„	100 und 120° C.	„ „	von 0,950	„ „
„	120 und 140° C.	„ „	von 0,965	„ „
„	140 und 160° C.	„ „	von 0,975	„ „
„	160 und 185° C.	„ „	von 0,985	„ „

Die Feststellung der Siedepunkte und spec. Gewichte der einzelnen in obigen Siedepunkten enthaltenen Kohlenwasserstoffe und ihrer chemischen Zusammensetzung beabsichtigt der Verf. in einer weiteren Abhandlung zu veröffentlichen.

Zur Destillation bituminöser Kohlen und ähnlicher Substanzen behufs der Oelgewinnung construirte J. Young[1]) einen Apparat, bei dem die zu destillirenden Substanzen in unmittelbare Berührung gebracht werden mit heissen permanenten Gasen, die sich mit diesen Substanzen oder deren Destillationsprodukten nicht verbinden können. Die Kohlen werden in eine Anzahl eiserner, in einem Mauerwerk kreisförmig angeordneter Cylinder mit nach unten ausgebauchtem Boden gebracht, die durch Röhren mit einander verbunden sind. Durch die Mitte des kreisförmigen Mauerwerkes geht eine Röhre, durch welche das in einem besondern Apparat erhitzte permanente Gas in den ersten Cylinder eingeführt wird, aus dem es durch das Verbindungsrohr in den zweiten und so weiter durch alle Destillationsgefässe, zuletzt aber in einen Condensationsraum tritt, wo alle in ihm enthal-

1) J. Young, Mechanic's Magaz. 1865 April p. 235; Dingl. Journ. CLXXVII p. 364; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1441; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 488.

tenen bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Destillationsprodukte sich verdichten. Die in den Cylindern selbst condensirten flüssigen Produkte fliessen durch gekrümmte Rohre von deren Boden in untergesetzte Gefässe ab. Sobald die Beschickung des ersten Gefässes vollständig abdestillirt ist, werden die durch die Centralröhre zugeführten Gase von ihm abgesperrt und direct dem zweiten zugeführt; das erste Gefäss wird entleert und sogleich von Neuem beschickt etc.

J. Fuchs[1]) berichtet über den Ozokerit[2]), der aus einigen Gegenden Galiziens gegenwärtig in den Handel gebracht wird und als Paraffin Anwendung findet.

Nach Jicinsky[3]) produciren die Naphtagruben bei Borislav in Galizien jährlich 45,000 Ctr. Erdwachs (Paraffin) und 90,000 Ctr. Bergöl.

A. H. Church[4]) bezeichnete ein am Merseyflusse in Tasmanien vorkommendes Mineral organischen Ursprungs als Tasmanit. Es steht dem Retinit sehr nahe und hat die Formel $C_{40}H_{31}SO_2$.

Die Reinigung des Rohparaffin, welche Kletzinsky[5]) vorschlug und wonach das rohe Produkt mit 10 Proc. Chlorkalk zusammengeschmolzen und dann mit Salzsäure zersetzt wird, ist nach Dullo's Versuchen[6]) zu verwerfen; denn wenn auch dadurch eine augenblickliche Reinigung des Paraffins bewirkt wird, so tritt doch bald darauf wieder die gelbe Farbe auf und es wirkt auch das Chlor oder die unterchlorige Säure so zersetzend auf das Paraffin ein, dass gechlorte Kohlenwasserstoffe entstehen, die dem Paraffin in der Anwendung ebenso schädlich sind, wie dem Photogen, das ebenfalls nie mit Chlor gebleicht wird.

Heeren[7]) hat für die Supplemente zu Prechtl's Encyclopädie die Artikel Paraffin und Solaröl (Photogen) bearbeitet und dabei den gegenwärtigen Zustand der Fabrikation der genannten Körper geschildert.

---

1) J. Fuchs, Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 25; Dingl. Journ. CLXXIX p. 88; Polyt. Centralbl. 1866 p. 208; Polyt. Notizbl. 1866 p. 46.

2) Jahresbericht 1855 p. 415.

3) Jicinsky, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 432.

4) A. H. Church, Phil. Magaz. (4) XXVIII p. 465; Chemic. News 1865 X p. 279; Zeitschrift für Chemie 1865 p. 137.

5) Jahresbericht 1864 p. 671.

6) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 7; Dingl. Journ. CLXXVI p. 244; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 208; Polyt. Centralblatt 1865 p. 958; Chem. Centralbl. 1865 p. 608; Polyt. Notizbl. 1865 p. 192.

7) Supplement zu Prechtl's Encyclopädie, 1865 Bd. IV p. 462—498; p. 516—548.

Fr. Zimmermann[1]) (in Halle) hat eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht über die Mineralöl- und Paraffinfabrikation in der preussischen Provinz Sachsen. Der Inhalt, der gute Kenntniss der neuen Literatur über den in Rede stehenden Gegenstand, namentlich der schätzbaren Arbeiten von Oppler, Hübner, Zincken u. A. verräth, umfasst die Theorie der Mineralölerzeugung, die Darstellung des Braunkohlentheers (in liegenden und stehenden Retorten und in Schweelöfen), die Condensation der erzeugten Theerdämpfe, die Aufbereitung des Theers des Rohöles, wodurch dasselbe in 50 Proc. Photogen, 25 Proc. Solaröl und 25 Proc. Paraffinöl zerlegt wird; das Photogen des Rohöles giebt beim abermaligen Behandeln mit Schwefelsäure und Destillation — aus 40 Ctrn. —:

6 Ctr. Salonphotogen von 0,780—0,790 sp. Gew.
16 „ Photogen I „ 0,800
5 „ „ II „ 0,815
12 „ Solaröl.

Das Solaröl vom Rohöl wird nochmals mit Natronlauge und Schwefelsäure behandelt; bei der Destillation erhielt man aus 35 Ctrn.:

22 Ctr. verkäufliches Solaröl,
6 „ Solaröl, welches nochmals behandelt werden muss,
6 „ Solarölparaffin.

Letzteres kommt zur Krystallisation und kann nur in den Wintermonaten aufgearbeitet werden. Es giebt ein Paraffin von 38—40° C. Schmelzpunkt und ein Oel von 0,860—0,890 sp. Gew. Das Paraffin kommt als Solarparaffin oder Paraffin Nr. III in die Wachs- und Stearinkerzenfabriken. Das Paraffinöl wird als Maschinenschmieröl verarbeitet oder zur Verfälschung von Fischthran benutzt. Behufs der Aufbereitung des Rohparaffins wird dasselbe mit Säure behandelt und alsdann destillirt, wobei ein Rückstand von Koks und Schmieröl in der Blase bleibt. Hierauf kommt es in den Krystallisirkeller, in welchem es 6—8 Wochen stehen bleibt; die in den Krystallisirgefässen nicht krystallisirenden Oele werden ausgeschöpft; die Paraffinschuppen dagegen werden unter der sogenannten Schuppenpresse oder in den Centrifugen von dem noch anhaftenden Oele befreit. Das so erhaltene Paraffin wird durch wiederholtes Behandeln mit Photogen — 3 bis 7,5 Proc. — und Auspressen gereinigt und dann mit Wasserdampf in einen Abblaseständer abgeblasen, wobei man einige Procente Knochenkohle in den Ständer giebt. Das abgeblasene Paraffin wird durch Seidenpapier filtrirt. Das gereinigte Paraffin wird in Tafeln von 3 bis 5 Centim. Dicke gegossen und in den Handel gebracht, oder sofort

---

1) Fr. Zimmermann, Preuss. Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1865 p. 62—92.

auf Kerzen verarbeitet, deren Fabrikation der Verf. ausführlich schildert und das Schmieröl, welches entweder direct als solches in den Handel kommt oder ähnlich wie das Rohparaffin auf Paraffin verarbeitet wird. 100 Th. Theer liefern

Paraffin	10—15	Th.
Photogen	16—27	„
Solaröl	34—38	„
Kreosot	5—10	„
Kokes	5—10	„
Verflüchtigte Produkte	15	„

Das Photogen hat zur Zeit einen Handelswerth von 11—12 Thlr., das Solaröl von $8^1/_2$—$9^1/_4$ Thlr., während das Paraffin je nach seiner Härte mit 20—30 Thlr. bezahlt wird. Paraffinkerzen werden zu 28 bis 32 Thlr. abgegeben.

Produktion an Paraffin etc. Aus nachstehender Zusammenstellung der auf der Thüringer Bahn versendeten Mineralölfabrikate aus Braunkohle [1]) erhellt die steigende Produktion des Industriezweiges in der Provinz Sachsen: [2])

	1862.	1863.	1864.	
Theer, roh	15,234	13,101	26,776	Ctr.
Solaröl	34,125	70,937	91,325	„
Photogen	9,946	13,140	13,933	„
Paraffinöl	1,811	7,058	8,836	„
Paraffin in Platten	4,038	7,001	8,551	„
Paraffin in Kerzen	8,226	10,964	12,701	„
Kreosot	964	3,270	805	„
Kokes	3,640	1,707	1,992	„
	77,972	127,178	164,919	Ctr.

Die Gesammtproduktion an mineralischen Oelen und an festem Paraffin betrug im Jahre 1864 resp. 157,500 Ctr. und 34,650 Ctr. Die gesammte Rohtheererzeugung betrug etwa 350,000 Ctr. Sehr zu bedauern und dem Aufschwunge dieser wichtigen Industrie nachtheilig ist der Umstand, dass das Gebiet, worin die Schwelkohle am reichlichsten, ja in grösserer Verbreitung fast ausschliesslich aufsetzt, zu den Landestheilen gehört, in welchen die Kohle nicht zum Regal gehört. Während rings herum in den altpreussischen Landestheilen, wo die Kohle dem Bergregal unterworfen ist, der Kohlenbergbau von allen Lasten befreit und nur der geringen Besteuerung von 2 Proc. unterworfen ist, sind in den vormals sächsischen Landestheilen die Kohlengruben von schweren Abgaben an den Bodeneigenthümer bedrückt, und, was noch schlimmer ist, in der Abgrenzung der Baufelder

1) Berggeist 1865 Juli; Berg- und hüttenm. Zeit. 1866 p. 84; Dingl. Journ. CLXXVII p. 329; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1518; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 370.

2) Jahresbericht 1864 p. 671.

von den zufälligen Grenzen des Oberflächeneigenthums und den Launen seiner Besitzer abhängig. Nur selten treiben diese den Bergbau selbst, sondern sie verkaufen die Bergbauberechtigung an Unternehmer und führen dadurch die Trennung des unterirdischen Besitzes vom Oberflächeneigenthum, welche der Gesetzgeber sich leider scheute einzuführen, selbst ein.

H. Vohl[1]) (in Cöln) empfiehlt das Paraffin zum Conserviren der Fresco-Malereien, so wie zum Dichten von Wein- und Bierfässern.

Petroleum.

Tuttschew[2]) hat eine vermuthlich aus Galizien stammende Beleuchtungsnaphta untersucht und aus den Homologen der Reihe $C_n H_n$ bestehend gefunden[3]). Draper[4]) giebt Beiträge zur Geschichte des Petroleums, namentlich zur Geschichte der Auffindung des Petroleums in Nordamerika und der Entwickelung der Petroleumindustrie. F. S. Pease[5]) (zu Buffalo) construirte einen Apparat zur Förderung von Erdöl, Brear[6]) eine Pumpe (Ejector) zu gleichem Zwecke. Nach dem Patente von S. Cowles[7]) macht man die Petroleumfässer durch Tränken mit concentrirter Potaschenlösung und äusseren Anstrich mit Oelfirniss dicht. P. Ja-

---

1) H. Vohl, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 66 und 68; Polyt. Centralblatt 1865 p. 1595.

2) Tuttschew, Nach dem Bullet. de St. Pétersbourg 1864 Tome VII durch Journ. für prakt. Chemie XCIII p. 394; Journ. de pharm. et de chim. (4) II p. 68; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 229.

3) Ueber das Vorkommen des Erdöles in Galizien sind im Laufe des Jahres 1865 folgende Brochüren erschienen:

1. Ed. Schmidt, Das Erdöl Galiziens, dessen Vorkommen und Gewinnung, nebst Beiträgen zur fabrikmässigen Darstellung seiner Produkte. Wien 1865, Verlag des Gründungs-Comité's (der Hamburg-Galizischen Petroleum-Aktien-Gesellschaft);
2. Ed. Schmidt, Die Erdöl-Reichthümer Galiziens Eine technologisch-volkswirthschaftliche Studie. Wien 1865;
3. L. v. Neuendahl, Das Vorkommen des Petroleums in Galizien und dessen Gewinnung. Wien 1865;
4. E. Schieffer, Bericht über das naphtaführende Terrain West-Galiziens. Wien 1865.

4) Draper, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 107—117.

5) F. S. Pease, Scientif. American 1865 XII p. 351; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 104.

6) Brear, Pract. Mechan. Journ. 1865 Mai p. 62; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 103.

7) S. Cowles, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 384; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 247; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1661; Polyt. Notizbl. 1865 p. 314.

cowenko[1]) construirte Reservoire mit doppeltem Wasserdruck zur Aufbewahrung von Petroleum (und ähnlichen Oelen) als sichersten Schutz gegen Verlust durch Ausrinnen und Verdampfen, so wie gegen Feuersgefahr. Wir verweisen auf die mit Abbildungen versehene Beschreibung des höchst zweckmässigen (und in den meisten Ländern Europa's) patentirten Apparates. Kurtz[2]) empfiehlt zur Prüfung des Petroleums das von L. Parrish[3]) construirte Naphtometer. Bei fraktionirter Destillation der rohen Erdöle und bituminösen Schiefer erhält man bekanntlich eine Reihe von Kohlenwasserstoffen von verschiedener Flüchtigkeit, von denen man im Handel drei, durch fraktionirte Destillation allerdings weiter zerlegbare Oele unterscheidet, das ausserordentlich flüchtige, bei 40° siedende Petroleumnaphta von 0,670 bis 0,780 spec. Gew., das Leuchtöl von 0,790 bis 0,810 spec. Gew. und das Paraffinöl von ca. 0,840 spec. Gew. Die geringere Benutzung des ersten und dritten hat deren Preis heruntergedrückt, so dass sie ca. 30 Proc. weniger kosten als das Brennöl. Man hat sie deshalb vielfach mit dem Brennöle vermischt und zwar gewöhnlich beide zugleich, um so das mittlere spec. Gew. des Brennöls unverändert zu erhalten. Da nun die einfache Untersuchung der Leuchtkraft für den Kaufmann Schwierigkeit hat und fraktionirte Destillation bei einer grossen Menge von Proben sich überhaupt gar nicht rasch genug ausführen lässt, so wendet man das Naphtometer an, welches wenigstens für die Quantität der sehr entzündlichen und explodirbaren Petroleumessenz einen guten Anhalt giebt. Das zu untersuchende Petroleum wird in einem Blechgefäss im Wasserbad sehr langsam erwärmt; die Temperatur erkennt man an einem Thermometer, dessen Kugel in das Petroleum eintaucht und dessen Scala in einer Führung durch den Deckel des Gefässes reicht. Ein Röhrchen von ca. $^3/_4$ Zoll Höhe auf diesem Deckel nimmt einen dünnen Docht auf, der Petroleum aufsaugt und concentrisch von einem etwas weiteren Rohre umgeben ist, so dass die sich entwickelnden Petroleumdämpfe durch den Zwischenraum und an der Flamme des dünnen Dochtes vorbei streichen. Sobald sich so viel Petroleumdämpfe entwickelt haben, dass die darüber befindliche Luft hinreichend damit gesättigt ist, entzündet sich das Gemisch beim Vorbeistreichen an der kleinen Flamme und löscht dieselbe durch die dabei entstehende kleine Explosion aus; der Thermometer zeigt, bei welcher Temperatur die entzündbaren Dämpfe sich entwickeln. Bei genauer Beobachtung der gleichen Grösse des kleinen Flämmchens und gleicher Geschwindigkeit

---

1) P. Jacowenko, Dingl. Journ. CLXXIX p. 275.
2) Kurtz, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 315.
3) Jahresbericht 1864 p. 675.

des Erwärmens des Wassers erhält man mit dem Instrument gute vergleichende Resultate. Während nach den Lieferungsbedingungen an der Antwerpner Börse die erwähnte Explosion bei diesem Apparat erst bei 80° C. stattfinden soll, entwickelten eine Menge Proben aus Cölner Handlungen bereits bei 18—22° entzündbare Dämpfe.

Nach Draper[1]) (in New-York) beträgt der Werth des im Jahre 1864 auf den Markt gebrachten amerikanischen Petroleums nicht weniger als 15 Mill. Pfd. Sterling, ein Viertel des Werthes der grössten Baumwollernte, die jemals in Nordamerika gemacht worden ist.

Lampen.

K. Karmarsch[2]) hat für die Supplemente zu Prechtl's Encyclopädie den Artikel „Lampen" verfasst, der ausführlich die neueren Brennmaterialien (Petroleum, Solaröl, Photogen) und die neueren Lampeneinrichtungen bespricht. Puscher[3]) (in Nürnberg) construirte eine Petroleumlampe, bei welcher der gewöhnliche in eine Glasröhre eingeschobene Baumwolldocht durch Asbest ersetzt ist. Da sich der auf diese Weise dargestellte Mineraldocht nicht verzehrt, so bietet diese Lampe als Nachtlicht, als Hauslampe, in Restaurationslokalen zum Cigarrenanzünden etc. grosse Vortheile dar. C. Stölzel[4]) hat eine (durch Nicolaus Hofmann jun. in Nürnberg zu beziehende) Sicherheitslaterne zum Gebrauche in Lagerungsräumen und Fabriken für leicht entzündliche Stoffe (Petroleum, Benzin, Theer- und Harzöle, Terpentinöl, Spirituosen, Aether, ätherische Oele, Schwefelkohlenstoff), bei Reparaturen von Gasometern in Leuchtgasanstalten etc. etc. construirt, welche die grösste Sicherheit bei guter Beleuchtung darbietet und angelegentlichst empfohlen zu werden verdient! Bezüglich der Beschreibung der Lampe müssen wir wegen Mangel an Raum auf die mit Abbildungen versehene Beschreibung verweisen. Olanier[5]) beschreibt eine mit *Selbstverlöschvorrichtung*[6]) versehene Sicherheitslampe. Ueber die Ligroïn-

1) Draper, Dingl. Journ. CLXXVI p. 328; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1063; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 296; Chem. Centralbl. 1865 p. 687. (Vergl. ferner Dingl. Journ. CLXXIX p. 328; Polyt. Centralbl. 1866 p. 350.)

2) Supplemente zu Prechtl's Encyclopädie 1865 Bd. IV p. 237—281.

3) Puscher, Bericht des Gewerbevereins zu Nürnberg 1865 p. 18.

4) C. Stölzel, Dingl. Journ. CLXXV p. 115 und 407; Journ. für Gasbeleuchtung 1865 p. 122; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 114; Polyt. Centralbl. 1865 p. 661; Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1865 p. 726.

5) Olanier, Bullet. de la société d'encouragement 1865 p. 263, 371.

6) Jahresbericht 1864 p. 678.

Lampe (eine neue Art Dampflampe, in welcher die sonst als Leuchtstoff für Lampen ihrer explosiven Eigenschaften wegen nicht verwendbaren flüchtigen Essenzen, auf eine sehr sinnreiche Weise Verwendung finden) kann erst im nächsten Jahresbericht referirt werden [1]).

Magnesiumlicht [2]). E. Frankland [3]) giebt eine ausführliche Schilderung der Eigenschaften und der Herstellung des Magnesiumlichtes so wie des Kostenpunktes; A. Schrötter [4]) die Resultate seiner Versuche über die chemischen Wirkungen des Magnesiumlichtes, ebenso auch W. White [5]). A. G. Grant [6]) verwendet anstatt des reinen Magnesiums Legirungen desselben mit Zink und mit Strontium; Troost [7]) giebt einer Magnesium-Zink-Legirung den Vorzug. Da das bei der Verbrennung von Magnesium entstehende blendende Licht durch die hohe Temperatur zu erklären ist, auf welche das bei der Reaktion entstehende Oxyd gebracht wird, so ist zu erwarten, dass man besonders helles und schönes Licht erhält, wenn man das Magnesiumoxyd in geringer Menge und unter dem möglichst grössten Volum erhitzt. Calevaris [8]) (in Genua) schlägt deshalb vor, das auf folgende Weise erhaltene schwammige Oxyd zu verwenden. Man setzt in der Knallgasflamme auf ein Prisma von Gasretortengraphit ein Stück Chlormagnesium; letzteres zersetzt sich bald und hinterlässt das schwammige Oxyd, welches das fragliche Licht giebt. Denselben Lichteffekt erhält man auch, wenn man aus käuflicher kohlensaurer Magnesia Prismen presst, die man in die Knallgasflamme setzt. Nach neueren Notizen hat Calevaris die Verwendung von kohlensaurer Magnesia vollständig aufgegeben zu Gunsten des Chlormagnesium,

---

1) Schafhäutl beschreibt die Ligroïn-Lampe im Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1866 p. 32; Dingl. Journ. CLXXIX p. 472; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 106.

2) Jahresbericht 1864 p. 686.

3) E. Frankland, Journ. für Gasbeleuchtung 1865 p. 88; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1490; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 222; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1865 p. 330; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 391.

4) A. Schrötter, Journ. für prakt. Chemie XCV p. 190; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1451; Polyt. Notizbl. 1865 p. 280.

5) W. White, Photogr. Archiv 1865 Oct. p. 377; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 324.

6) A. G. Grant, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 7; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 167; Dingl. Journ. CLXXVII p. 128; Polyt. Centralblatt 1865 p. 482.

7) Troost, Cosmos 1865 Vol. I p. 533; Poggend. Annal. CXXV p. 644; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1588.

8) Calevaris, Dingl. Journ. CLXXVII p. 129; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 338 und 408; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1221; Polyt. Notizbl. 1865 p. 317; Chem. Centralbl. 1865 p. 1053.

das mit ganz kleinen Flammen von gewöhnlichem Leuchtgas und mit atmosphärischer Luft, die mit 10 Volumenprocenten Sauerstoff gemengt ist, ein ausgezeichnetes Licht giebt. Neue Construktionen von Magnesiumlampen brachten J. Salomon[1]), Hart[2]), A. Grant[3]), eine Beschreibung einer derartigen in der Anwendung bewährten Lampe giebt das photographische Archiv[4]).

Elektrisches Licht[5]). Foucault[6]) hat einen Regulator für das Kohlenlicht hergestellt, welcher allen Bedingungen entspricht. Das Princip des (von J. Duboscq ausgeführten) Apparates besteht darin, dass die Elektrodenträger durch zwei mit einander verbundene Triebwerke in fortschreitende Bewegung versetzt werden, wenn die Elektroden einander zu sehr genähert sind oder wenn durch das Abbrennen derselben ihre Entfernung zu gross geworden ist. Einen automatisch wirkenden Regulator für das Kohlenlicht beschrieben Lantin und Digney[7]), einen ähnlichen Regulator Highly[8]), einen anderen A. Gaiffe[9]). P. Gervais[10]) berichtet über die Anwendung der Geissler'schen Röhren zur Beleuchtung unter Wasser, die auch bei der elektrischen Lampe von Dumas und Benoit[11]), über deren Benutzung zum Wegthun der Sprengschüsse beim Bergbau eine ausführliche Schilderung[12]) erschienen ist, Anwendung findet.

---

1) Salomon, Génie indnstriel 1865 p. 123; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 288; Polyt. Centralbl. 1866 p. 252.

2) Hart, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 290; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1649.

3) A. Grant, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 324.

4) Photograph. Archiv 1865 März p. 90; Dingl. Journ. CLXXVI p. 198.

5) Jahresbericht 1862 p. 697; 1863 p. 700.

6) Foucault, Compt. rend. LXI p. 1148; Dingl. Journ. CLXXX p. 37 und 73.

7) Lantin und Digney, Génie industr. 1865 Nov. p. 262; Dingl. Journ. CLXXIX p. 429.

8) Highly, Scientif. Americ. 1865 Juny 10; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 200.

9) A. Gaiffe, Bullet. de la société d'encouragem. 1865 Juin p. 365.

10) P. Gervais, Compt. rend. LX p. 609; Dingl. Journ. CLXXVII p. 30.

11) Jahresbericht 1862 p. 697.

12) Annal. des mines (6) IV p. 455; Dingl. Journ. CLXXVI p. 201 bis 213; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 68; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 280. (Ueber die elektrische Sicherheitslampe von Dumas und Benoit berichten ferner Bluhme, Lottner und Rüdorff im Berggeist 1866 Nr. 2; Dingl. Journ. CLXXIX p. 242.)

Gasbeleuchtung.

Colladon[1]) construirte Apparate zum Reinigen des Gases, bestehend aus einem Centrifugalreinigungs- und einem oscillirenden Waschapparat. Der *Centrifugalreiniger* ist zur Abscheidung der von den Gasen oder Dämpfen mit fortgerissenen Wasser-, Theer- etc. Theilchen bestimmt, die durch die Centrifugalkraft nach der Peripherie des Apparats geworfen werden und längs derselben ablaufen. Diese innere Peripherie kann cannelirt oder mit Vorsprüngen versehen sein, um die Berührungsfläche zu vergrössern, das Ablaufen der Flüssigkeiten und das Erkalten oder Erwärmen der Gase oder Dämpfe zu erleichtern. Um die Centrifugalkraft ohne Anwendung von Motoren zu erhalten, braucht man den Gasstrom nur durch einen schraubenförmigen Canal passiren zu lassen, indem man eine feste Schraube in eine cylindrische oder prismatische, vertical, horizontal oder schief liegende Röhre einsetzt. Fig. 43 stellt *A* diese Röhre dar, in der concentrisch die Achse *F* der Schraube *E* liegt. Das Gas oder der Dampf tritt durch die Röhre *B* tangential zur Achse *F* ein und durch die centrale Oeffnung *C* aus; zur Ableitung der condensirten Flüssigkeit kann ein Heber *D* angebracht werden. Die Schraube wird von dem Lager *G* getragen und ihre hohl vorausgesetzte Achse ist mit kleinen Trägern *e* für die Schraubengänge versehen. Der sehr einfache Apparat wirkt um so kräftiger, je grösser die Geschwindigkeit des Stromes und die Länge der Schraube ist.

Der oscillirende Waschapparat ist in Fig. 44 und 45 im Längenschnitt und im Querschnitt dargestellt. Das Gas oder der Dampf tritt durch das Centralrohr *h* unter den Kasten *d d'*, der aus zwei symmetrischen Hälften mit schachbrettartig vertheilten, herabhängenden Latten oder Schaufeln besteht und dessen zwei Zapfen im obern Theile des Gefässes *a* auf den an dieses befestigten, in Fig. 44 punktirt angegebenen Lagern *g* aufliegen. Die beiden Längsseiten des Kastens tauchen in die Flüssigkeit des Gefässes *a* ein. Das durch *h* zugetretene Gas muss durch die Latten *e* austreten, deren Länge der Grösse des Apparates entsprechen muss und zwischen denen die Zwischenräume grösser sein müssen als die Querschnitte der Ein- und Austrittsröhren. Nachdem das Gas das durch die feuchten Latten gebildete Sieb passirt hat, tritt es in die Austrittsröhre *i*; durch die Höhe des Randes derselben wird der Wasserstand in *a* regulirt, der so bemessen sein muss, dass die Klingen in keinem Falle vollständig eingetaucht sind. Das

1) Colladon, Génie industr. 1865 Mars p. 119; Dingl. Journ. CLXXVI p. 354; Chem. Centralbl. 1865 p. 652; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 234.

Gefäss *d* besteht aus zwei symmetrischen Theilen, die nicht in derselben Ebene liegen; sie bilden einen stumpfen Winkel, so dass, wenn z. B. die rechte Hälfte ziemlich horizontal ist, die linke geneigt ist und in die Flüssigkeit des Gefässes *a* eintaucht und, wenn sich die linke Hälfte hebt, um ihrerseits das Gas durchzulassen, die rechte Hälfte in die Flüssigkeit eintaucht. Durch diese schaukelnde Bewegung werden die Schaufeln continuirlich gewaschen und trifft das durchpassirende Gas stets auf frisch angefeuchtete. Wegen der vielen Oberflächen und ihrer für die Gaszertheilung höchst günstigen An-

Fig. 43. Fig. 44.

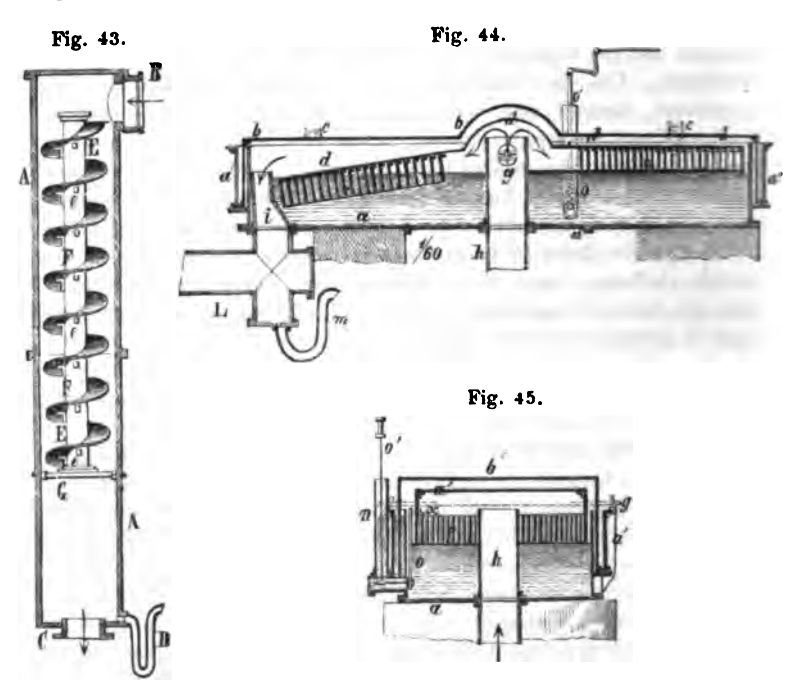


Fig. 45.

ordnung wirkt der Apparat ausserordentlich kräftig; die Reinigung der Schaufeln ist sehr leicht und rasch zu bewerkstelligen. Der Apparat hat noch den Vortheil, dass er so gut wie keinen Druck absorbirt. Das Gefäss *a* ist durch den Deckel *b b'* geschlossen, dessen Ränder in die zum Theil mit Wasser gefüllte Schale *a'* tauchen. Der Kasten *d* erhält seine oscillirende Bewegung dadurch, dass irgend ein Motor die Metallstange *o'* in dem mit dem Kasten verbundenen verticalen Rohre *n* auf- und abbewegt. Die Stange steht durch den Hebel *m* mit der senkrechten Stange *o* in Verbindung, die im Innern bei *x* an dem

Kasten *d* befestigt ist und diesen in hin- und hergehende Bewegung versetzt. In Ermangelung einer Dampfmaschine kann man den zur Erneuerung des Wassers im Kasten bestimmten Wasserstrahl auf ein kleines Wasserrad von 0,3 bis 0,4 Mtr. Durchmesser wirken lassen und von diesem aus mittelst eines Krummzapfens und einer Kurbelstange die Stange *o'* etc. in Bewegung setzen. Schraubt man die Schraube *x* ab, so kann man den Kasten *d* behufs Reinigung herausnehmen, ohne die Transmissionen zu demontiren; die Haken *c* dienen dabei zur Aufnahme des Deckels. Das Rohr *L* dient sowol zum Gasabfluss wie zum Abfluss des überflüssigen Wassers aus dem Kasten, das durch den Heber *m* austritt und von hier behufs weiterer Concentration in das Gefäss zurückgebracht werden kann.

W. Reissig[1]) macht ausführliche Mittheilungen über das Reinigen des Holzgases, die sich an den betreffenden Abschnitt in des Verf.'s Handbuch über Holzgasfabrikation[2]) anschliessen. Zunächst suchte er nach Mitteln, der Entwickelung der Kohlensäure bei der Gasbereitung ganz oder partiell vorzubeugen; er glaubt dieselben darin finden zu sollen, dass er bei geeigneter Temperatur aus dem Holze einen grossen Theil desjenigen Sauerstoffs unter Wasserbildung zu entfernen strebt, von welchem die Kohlensäurebildung bei der Gasbereitung herrührt, mit anderen Worten, er sucht durch Erhitzen des Holzes dasselbe in eine Substanz überzuführen, welche in ihrer Zusammensetzung der Steinkohle nahekommt. Die erzielten Resultate zeigten jedoch, dass man nach diesem Principe nicht im Stande ist, ein von vornherein kohlensäurefreies Leuchtgas darzustellen. Um die entstandene Kohlensäure auf die zweckmässigste Weise aus dem unreinen Gase zu entfernen, versuchte der Verf. (nachdem er die Anwendung der Magnesia, des Ammoniaks und des Wassers unter Druck für unthunlich erklärt hat) kohlensaures Natron (wasserfreies, calcinirtes und in Wasser gelöstes), ferner auch Schwefelnatrium (vergl. S. 238); es zeigte sich aber auch hier, dass das Reinigungsverfahren mittelst Soda kein überall anwendbares sei. Behufs der Verwendung des gebrauchten Reinigungskalkes empfiehlt der Verf. denselben zur Kalkziegelfabrikation; auch sei er vielleicht unter Umständen an die Sodafabriken abzusetzen. Sehr beachtenswerth sind die Versuche des Verf.'s, die schädliche Wirkung der Kohlensäure, die in dem unreinen Gase zu belassen ist, zu compensiren, dadurch, dass man das Gas carburirt (entweder durch die gewöhnliche Carburirung[3]), oder, indem man mit

---

1) W. Reissig, Journ. für Gasbeleuchtung 1865 p. 289, 315, 365, 389.

2) W. Reissig, Handbuch der Holzgasfabrikation, München 1863 p. 119.

3) W. Reissig beschreibt bei dieser Gelegenheit (Journal für Gas-

dem Holze mehr oder weniger Bogheadkohle destillirt) oder die Luftmenge vermindert, die bei der Verbrennung des ungereinigten Gases zutritt. In letzterer Hinsicht sind keine grossen Erwartungen zu hegen, auch nicht durch Carburiren, wol aber durch Bogheadkohle (der Verf. sagt, es gäbe Anstalten, die es noch vortheilhaft finden, Holzgas von 10—12 Proc. Kohlensäuregehalt durch entsprechenden Zusatz von Bogheadkohle leuchtend zu machen). Endlich macht der Verf. darauf aufmerksam, dass die ganze Frage der Holzgasreinigung vielleicht dadurch zu umgehen sei, dass man die Kohlensäure in Kohlenoxydgas überführt, indem man das ungereinigte Holzgas durch glühende Kohlen leitet.

L. Thompson[1]) theilt die Ergebnisse seiner Versuche über die Befreiung des Gases von Schwefelkohlenstoff mit. Früher bereits hatte er beobachtet, dass Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff in der Rothglühhitze nicht zusammen existiren können, d. h. wenn Dampf und Schwefelkohlenstoff zusammen durch eine rothglühende Röhre geleitet werden, so zersetzen sie sich gegenseitig in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ($2\,CS_2 + HO = 2\,SH + CO_2$). In den letzten Monaten stellte er Versuche im Grossen an und hat über 15,000 Kbkf. Gas von Schwefelkohlenstoff so vollständig gereinigt, dass auch nicht der geringste Rückstand davon im Gase nachzuweisen war. Nachdem das Gas die Theercisterne verlassen und bevor es den Condensator erreicht hat, wird es mit genügendem Wasserdampf, überhitztem oder nicht überhitztem, gemischt und das Gemisch durch eine kirschroth glühende Retorte oder Röhre geführt. Die Form der Retorte oder Röhre und das Material, woraus sie bestehen, ist von geringem Einfluss, wenn auch ein elliptischer Querschnitt natürlich viel besser ist als ein kreisrunder und Gusseisen besser als Thon; jedenfalls soll aber die Länge der Röhre in einem solchen Verhältniss zur Geschwindigkeit des durchziehenden Stromes stehen, dass das Dampf- und Gasgemisch sich genügend erhitzen kann. Thompson verwendete eine gusseiserne Röhre von kreisförmigem Querschnitt, 5 Zoll Durchmesser und 12 Fuss Länge, durch welche das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 1500 Kbkf. pro Stunde durchging. Unter der oben erwähnten „Kirschrothgluth" ist eine Temperatur von ca. 650° C. verstanden, doch kann dieselbe vom Schmelzpunkte eines weichen Messings bis zu dem des Silbers schwanken, muss aber stets um so

---

beleuchtung 1865 December p. 396) einen sehr zweckmässigen Carburirapparat.

1) L. Thompson, London Journ. of arts 1865 p. 210; Dingl. Journ. CLXXV p. 480; Polyt. Centralbl. 1865 p. 743 und 1014; Chem. Centralblatt 1865 p. 686; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 85.

höher sein, je grösser die Geschwindigkeit des Gasstromes in der Röhre ist. Die angewendete Gasmenge beträgt 60—80 Kbkf. pro Tonne Newcastler Kohle, entsprechend 3—4 Pfd. Wasser, oder für 1000 Kbkf. Gas aus der Theercisterne 7 Kbkf. Dampf; ein Ueberschuss von Dampf schadet aber nicht viel. Um das Leuchtgas vom Schwefelkohlenstoff zu befreien, leiten Letheby und Anderson[1]) das Gas durch eine 7 Meter hohe und mit Koks, Bouteillen- oder Steinzeugstücken gefüllte Säule, durch welche das Ammoniakwasser der Gasfabriken rieselt[2]). Das Leuchtvermögen des Gases nehme dadurch nicht ab.

Fr. Rüdorff[3]) macht Mittheilungen über die Bestimmung der Kohlensäure im Leuchtgase. Der zu diesem Behufe construirte Apparat besteht aus einer dreihalsigen Woulff'schen Flasche; alle drei Oeffnungen sind mit durchbohrten Korken verschlossen. In dem ersten Korke ist ein U-förmig gebogenes Glasrohr befestigt, welches zum Theil mit Indigolöseung gefüllt, mit einer Millimeterscala versehen ist und als Manometer dient. Im zweiten Korke stecken zwei mit Hähnen versehene Glasröhren; die eine reicht nahe bis auf den Boden, die andere endigt unterhalb des Korkes. Der dritte Kork endlich trägt eine in Kubikcentimeter getheilte Glashahnpipette, die mit Kalilauge gefüllt ist. Der ganze Apparat wird, um den Einfluss der Temperaturveränderung zu beseitigen, in Wasser von der Temperatur des Zimmers getaucht. Der Inhalt des Glasgefässes wird durch Wägen desselben mit und ohne Wasser bestimmt. Bei dem vom Verf. construirten Apparate war er = 880 Kubikcent. Um mit diesem Apparate Leuchtgas auf seinen Kohlensäuregehalt zu untersuchen, leitet man das Gas längere Zeit hindurch und schliesst dann die Hähne der Gasleitungsröhre. Nachdem sich die Temperatur des Gases mit der des umgebenden Wassers gleichgesetzt hat, öffnet man den einen Hahn für einen Augenblick, um den inneren Gasdruck mit dem der Atmosphäre in Gleichgewicht zu setzen. Hierauf lässt man aus der Pipette einige Tropfen Kalilauge in das Gefäss fliessen. Hierdurch wird der Druck für den ersten Augenblick erhöht, alsbald aber durch die Absorption der Kohlensäure vermindert. Man lässt hierauf mehr Kalilauge zufliessen und setzt dies so lange fort, bis der Stand des Manometers wieder der urspüngliche geworden ist. Ist dies erreicht, so ist das Vol.

1) Chemical News 1866 p. 8; Monit. scientif. 1866 p. 218; Journal für Gasbeleuchtung 1865 p. 285; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 166 (vergl. Jahresbericht 1862 p. 705).

2) Vergl. Leigh's Apparat, Jahresbericht 1859 p. 658.

3) Fr. Rüdorff, Poggend. Annal. CXXV p. 75; Journal für Gasbeleuchtung 1865 p. 258; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 448; Polyt. Centralblatt 1866 p. 251; Chem. Centralbl. 1865 p. 862.

der absorbirten Kohlensäure durch Kalilauge ersetzt, deren Menge man an der Theilung der Pipette abliest. Der Verf. erhielt auf diese Weise bei künstlich hergestellten Gemengen aus Wasserdampf und Kohlensäure, welche 1—4 Proc. Kohlensäure enthielten, gut übereinstimmende Resultate. Es ist einleuchtend, dass der Apparat nur anwendbar ist, wenn es sich um die Bestimmung von kleinen Mengen Kohlensäure in einem Gasgemenge handelt, wie es beim Leuchtgase der Fall ist. Rogers[1]) fand, dass ein Gehalt von 1 Proc. Kohlensäure im Leuchtgas das Leuchtvermögen desselben um 5 Proc. abschwäche, ein Gehalt von 58 Proc. Kohlensäure nehme der Flamme alle Leuchtkraft. (Nach Schilling[2]) sind 2 Proc. Kohlensäure für die Leuchtkraft eines Gases eben so schädlich als 5 Proc. Luft[3])).

C. Schiele[4]) construirte einen Exhaustor[5]). Wie bei den Centrifugalgebläsen die Luft, so wird hier das Gas in der Mitte nächst der Welle eingesogen, durch die rotirenden Flügel gegen die Peripherie gedrängt und dort durch ein zweites Rohr abgeleitet.

Ueber die Fabrikation von Wassergas[6]) sind folgende Mittheilungen[7]) veröffentlicht worden. In der Gasanstalt zu Elisabeth in Neujersey wurden 2 Oefen in Wassergasöfen umgewandelt; jeder enthielt zwei Retorten zur Destillation gewöhnlicher bituminöser Steinkohlen und eine dritte getheilte Retorte, in der Wasserdampf durch Anthracit zersetzt wurde. Das sich ergebende Wassergas ging in die Kohlenretorten, wo es mit den bituminösen Kohlen zusammenkam, bei einer sehr geringen Temperatur eine vollständige Kohlung erhalten und sämmtlichen Theer in permanente Gase verwandeln sollte.

die 1.	Ladung	von	250	Pfd.	Kohlen	(1 Ofen)	lieferte	1280	Kbkf. Gas,
„ 2.	„	„	500	„	„	(2 Oefen)	„	1910	„ „
„ 3.	„	„	500	„	„	„	„	900	„ „
„ 4.	„	„	500	„	„	„	„	920	„ „
„ 5.	„	„	500	„	„	„	„	1360	„ „
„ 6.	„	„	500	„	„	„	„	1700	„ „

Als man blos den einen Ofen gehen liess, lieferte

1) Rogers, Les Mondes VII p. 718; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 297.

2) Schilling, Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, 2. Auflage, 1866 p. 75.

3) Vergl. dagegen Mulder, Jahresbericht 1860 p. 616.

4) C. Schiele, Journal für Gasbeleuchtung 1865 p. 284; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 341; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 458.

5) Jahresbericht 1859 p. 657; 1860 p. 589. (Vergl. auch Schilling, Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, 2. Aufl. 1866 p. 195.)

6) Jahresbericht 1860 p. 582, 586; 1862 p. 700.

7) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 285.

die 7. Ladung	von 250 Pfd.	Kohlen	1160 Kbkf.	Gas,
„ 8. „	„ 250 „	„	1140 „	„
„ 9. „	„ 250 „	„	1150 „	„
„ 10. „	„ 250 „	„	1240 „	„
	1000 Pfd.	Kohlen	4690 Kbkf.	Gas,

d. h. 1 Ctr. 469 Kbkf. Gas, dessen Leuchtkraft 18 Wallrathkerzen (Londoner Normalkerzen) für 6 Kbkf. stündlichen Gasconsum betrug. Der erste Ofen allein lieferte von 2500 Pfd. Kohlen ca. 1350 Pfd. Koks und verbrauchte etwa 900 Pfd. Aus diesen und späteren Versuchen ergiebt sich, dass der Wassergasbetrieb, abgesehen von der grössern Abnutzung der Apparate und den grösseren Betriebskosten, schon wegen des unverhältnissmässig hohen Brennmaterialconsums gegen den gewöhnlichen Steinkohlenbetrieb unvortheilhaft sein muss.

Letheby[1]) (Gaschemiker der City in London) beschäftigte sich mit Versuchen über das Carburiren des (Londoner) Leuchtgases und redet demselben das Wort, wenn es in genügender Weise (was Naphta und Apparat betrifft) ausgeführt wird. Es wurde der Apparat von Mongrüel[2]) benutzt (an dessen Stelle wol der von W. Reissig[3]) construirte Kohlungsapparat treten sollte).

M. Siewert[4]) beobachtete die Bildung von Schwefelsäure aus Leuchtgas. Beim Abdampfen von Wasser zur Bestimmung der festen Bestandtheile, fand er nämlich aussen am Boden der Platinschale Tropfen von concentrirter Säure; beim Eindampfen von 1000 Kubikcentim. auf 100 Kubikcentim. in $7^1/_2$ Stunden (der Gasverbrauch konnte nicht bestimmt werden) erhielt er Säuretröpfchen entsprechend einmal 0,0173, das zweite Mal 0,01767 Grm. wasserfreier Schwefelsäure; das Gas war frei von Schwefelsäure, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, die Säure kann daher nur von dem Schwefelkohlenstoff herrühren. Ob die Schwefelsäure sich nur dann bildet, wenn die Verbrennungsprodukte auf einen festen Körper treffen, wurde noch nicht ermittelt; an reinen Porzellanschaalen und Glasschaalen setzen sich Schwefelsäuretröpfchen ebenfalls ab. Der weisse Beschlag an den sogen. Gassparern, die in Restaurationen als Aufsatz auf den Cylindern der Brenner angewendet werden, besteht aus einem Gemisch von Kupfer- und Zinksulfat und verdankt die in diesen Salzen enthaltene Schwefelsäure ihre Entstehung doch wahrscheinlich auch nur der bei

1) Letheby, Chemic. News 1865 March Nr. 276; Dingl. Journ. CLXXVII p. 130; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1013.
2) Jahresbericht 1863 p. 727.
3) Journal für Gasbeleuchtung 1865 p. 396.
4) M. Siewert, nach der Zeitschrift für die ges. Naturwissenschaften 1865 durch Deutsche Industriezeit. 1865 p. 348.

der Verbrennung entstehenden höchsten Oxydation des im Schwefelkohlenstoff enthaltenen Schwefels.

In England hat man bei Gelegenheit einer Gasexplosion[1]) untersucht, in welchem Verhältniss atmosphärische Luft mit Leuchtgas gemischt sein müsse, um ein explodirbares Gemenge zu geben. Es beginnt danach die Explosionsfähigkeit bei einer Mischung von 1 Raumth. Gas auf 13—16 Raumth. atmosph. Luft, die stärksten Explosionen giebt eine Mischung von 1 Th. Gas auf 10—12 Th. Luft und die Explosionsfähigkeit hört auf bei einem Gemenge von 1 Th. Gas und 4 Th. Luft, da dann die Mischung, wenn sie angezündet wird, ruhig ohne Explosion abbrennt. Es müssen also wenigstens 6—7 Proc. Gas in ein Lokal eingeströmt sein, um ein explodirbares Gemenge zu geben, während schon $^1/_2$ Proc. durch den starken Geruch nicht nur erkennbar, sondern sehr lästig wird.

Ed. Fuchs[2]) veröffentlicht eine Abhandlung über die Leuchtkraft des Boghead-Gases, auf die wir einfach verweisen.

Heeren[3]) beschreibt den Cantagret'schen Apparat zum Auffinden undichter Stellen bei Gasleitungen[4]), welcher, wenn er auch Einwürfe zulässt, doch immer Beachtung verdient. Die ihm zu Grunde liegende (jedoch keineswegs neue) Idee besteht darin, die zu prüfende Gasleitung unter verstärkten oder verminderten Druck zu bringen, und dann an dem Apparat selbst zu beobachten, ob sich dieser veränderte Druck längere Zeit hält oder nicht, und eventuell einen so starken Druck hervorzubringen, dass die vorhandenen Lecke leicht gefunden werden können. Der Haupttheil ist eine Gaspumpe von vulkanisirtem Kautschuk *a* Fig. 46, welche bei *f* und *g* mit sogenannten Blasen-, (richtiger Wachstaffet-) Ventilen versehen ist, so zwar, dass sich beide Ventile in einer und derselben Richtung, von *f* nach *g*, öffnen. Drückt man mit der Hand die Kugel zusammen, so entweicht die Luft durch *g*, während beim Aufhören des Druckes die sich wieder ausdehnende Kugel durch *f* sich wieder füllt. Die Pumpe ist an einen Zweiweghahn *e* geschraubt, dessen innere Einrichtung sich aus dem Durchschnitte Fig. 47 und 48 ergiebt, wo

---

1) Polyt. Notizbl. 1865 Nr. 234; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 165; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1164; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865 p. 558; Württemberg. Gewerbebl. 1865 p. 403; Chem. Centralbl. 1865 p. 976; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 308.

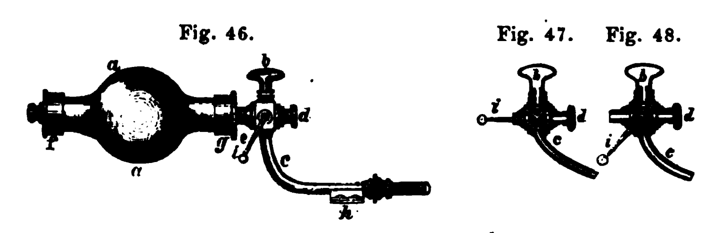
2) Ed. Fuchs, Bullet. de la société d'encouragement 1865 Novembre p. 664—695.

3) Heeren, Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1865 p. 211; Dingl. Journ. CLXXIX p. 143; Polyt. Centralbl. 1866 p. 29; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 23.

4) Jahresbericht 1861 p. 685.

dieser Hahn in den zwei in Betracht kommenden Stellungen sich befindet. Das viereckige Gehäuse des Hahnes enthält oben ein kurzes Rohr, an welches der von Kautschuk gebildete Indicator *b*, nämlich ein kleines hohles Gefäss von der aus der Zeichnung ersichtlichen Gestalt gebunden ist; bei *d* befindet sich eine kleine mit Löchern versehene Kapsel, welche die Bohrungen des Hahnes mit der äussern Atmosphäre in Kommunikation bringt; endlich von unten geht das Rohr *c* aus, wodurch der Apparat mit der Gasleitung in Verbindung

Fig. 46. Fig. 47. Fig. 48.



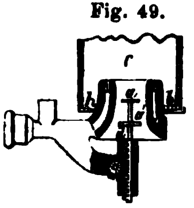
steht. Ein Griff *i* dreht den Hahn in die aus den Zeichnungen ersichtlichen zwei, beim Gebrauch des Apparats in Betracht kommenden Stellungen. Um den Apparat an der Wand oder auf einem horizontalen Bret oder sonstigen Gegenstand zu befestigen, erhält er bei *h* eine kleine angelöthete mit Schraubenlöchern durchbohrte Platte. Die Ventile, bei welchen möglichst luftdichter Verschluss eine besonders wichtige Bedingung ausmacht, bestehen aus Wachstaffet, sind aber nicht festgebunden, sondern liegen in Gestalt kleiner viereckiger Stückchen frei vor den Oeffnungen, werden aber durch kleine nahe davor liegende Drahtgewebe, an welche sie sich legen können, gehalten, so dass sie der Luftstrom nur gerade öffnen, nicht aber ganz fortblasen kann. Soll das Gasröhrensystem eines Gebäudes geprüft werden, so verschliesst man den Haupthahn der Gasleitung, um das zu prüfende Röhrensystem von der allgemeinen Leitung zu trennen, schliesst auch alle Hähne und setzt durch abwechselndes Zusammendrücken und Wiederloslassen die Pumpe in Thätigkeit, wobei der Zweiweghahn in die Stellung Fig. 48 gebracht sein muss, um Pumpe, Gasleitung und Indicator in Kommunikation zu setzen. Durch das Einpumpen von Luft in die Leitung kann ein Druck von etwa 0,25 Atmosphären leicht hervorgebracht werden, in dessen Folge die obere Seite des Indicators bauchig sich aufbläht. Hält sich nun diese Wölbung des Indicators einige Zeit, so kann man auf hinreichende Dichtigkeit der Gasleitung schliessen, da die kleinste Undichtigkeit die eingepumpte Luft entweichen lassen würde. Sollte man von der völligen Dichtigkeit der Ventile oder der Pumpe überhaupt nicht überzeugt sein, so braucht man nur nach beendigtem Pumpen den Hahn in die Stellung Fig. 47 zu bringen, um

die Gasleitung vollständig zu schliessen. Wenn dann nach Verlauf einiger Minuten die Verbindung der Leitung mit dem Indicator durch Stellung Fig. 48 des Hahnes wieder hergestellt wird, und es zeigt sich auch dann noch die vorige Wölbung, so ist genügende Dichtigkeit vorhanden. Sinkt nach beendigtem Pumpen der Indicator bald wieder zusammen, zum Beweise mangelnder Dichtigkeit, und soll nun die leckende Stelle aufgesucht werden, so soll dies, wie in der beigegebenen Anleitung ausdrücklich gesagt ist, durch das Ohr geschehen, indem man bei allen Verbindungsstellen und Hähnen genau horcht, ob man ein zischendes Geräusch durch entweichendes Gas bemerkt. Die Untersuchung mit einem brennenden Fidibus verwirft der Erfinder wegen der damit verbundenen Gefahr. In der Erkennung der Lecke durch das Gehör liegt nun offenbar die schwache Seite der Erfindung. Feine Undichtigkeiten, wie sie gerade so häufig bei Hähnen und Verbindungsstellen vorkommen, gestatten dem Gase, selbst bei verstärktem Druck, nur ein langsames Entweichen und werden durch das Ohr nicht leicht erkannt, um so weniger, als sich die Röhrenleitungen oft nahe unter der Decke oder auch an anderen Stellen befinden, die dem Ohre nicht zugänglich sind. Eine zweite Unvollkommenheit des vorliegenden Apparats liegt in der Construktion des Indicators, insofern derselbe von so dicker Wandstärke ist, dass sich seine obere Fläche, selbst bei starker Pressung der Pumpe, nur ganz wenig wölbt, so dass geringe Aenderungen, namentlich eine allmählige Abnahme des Druckes, sich kaum erkennen lassen. Nach Angabe des Erfinders lässt sich der Apparat auch auf entgegengesetzte Art, nämlich durch Verdünnung der Luft, anwenden, in welchem Fall dann die Gaspumpe in umgekehrter Lage angeschraubt werden muss, so dass das Saugventil *f* dem Hahne zugekehrt ist. Der Apparat wirkt nun evacuirend, freilich nur in geringem Grad, so weit eben die Pumpe in Folge des Kautschuks sich wieder auszudehnen strebt, und wenn nach mehreren Zügen die Verdünnung so weit vorgeschritten ist, dass sich die Pumpe nach dem Aufhören des Druckes der Hand nur wenig wieder ausdehnt, so lässt sich, wenn sie in diesem Zustande längere Zeit beharrt, auf luftdichte Beschaffenheit schliessen, und die Pumpe wirkt hierbei selbst als Indicator. — Da das Auffinden undichter Stellen durch das zischende Geräusch der austretenden comprimirten Luft nur in seltenen Fällen gelingen dürfte, so kommt es, um die weit leichtere und sichere, auch die kleinsten Undichtigkeiten verrathende Methode durch Untersuchung der verdächtigen Stellen mittelst Anhaltens eines brennenden Fidibus oder einer Spirituslampe, ohne die entfernteste Gefahr ausführen zu können, nur darauf an, nicht atmosphärische Luft, sondern Gas in die Leitung zu pumpen, und schlägt Heeren dazu vor, einen Ballon von dünnem vulkanisirtem Kautschuk von etwa 1 Kbkf. Inhalt in Anwen-

dung zu bringen, den man vor dem Versuche an die Gasleitung zu schrauben und mit Gas zu füllen hätte. Beim Versuch würde dieser Ballon an die Pumpe geschraubt, so dass sie sich aus demselben füllen und das Gas in die Leitung pressen würde. Ferrouil de Montgailliard und Durand[1]) wenden das nämliche Verfahren an, nur benutzen sie zum Eintreiben Rauch, der durch den Geruch und durch die Augen erkannt wird.

Brenner. Eine Verbesserung, die Hall[2]) in Truro (Cornwall) an den Argand-Gasbrennern angebracht hat, soll eine vollständigere Verbrennung des Gases und damit eine Gasersparniss bewirken. Die Verbesserung besteht (Fig. 49) darin, dass in der centralen Oeffnung des Brenners eine verstellbare Scheibe *a* angebracht wird, die den Luftzutritt zu der Flamme reguliren und die Flamme so ablenken soll, dass eine vollständige Verbrennung des Gases erreicht wird. Nach der Aussenseite der Flamme wird Luft durch eine durchlöcherte Metallplatte *b* geführt. Die verstellbare Scheibe *a* sitzt auf dem oberen Ende einer Stange *d*, die unten gezahnt ist und durch ein Rädchen *e* gehoben oder gesenkt werden kann. Der Arm *d* kann auch so gehoben oder gesenkt werden, dass er an eine gekrümmte Stange befestigt wird, die in einem Schlitze eines mit der Gasröhre ein Ganzes bildenden Armes sitzt und in diesem auf und nieder bewegt und durch eine Pressschraube in beliebiger Stellung fixirt werden kann. Um die Flamme gegen plötzliche Luftströmungen zu schützen, werden zwei Scheiben angewendet, deren obere, *a*, durch 3 Vorsprünge central in der Oeffnung erhalten wird, während die zweite, *a'*, von durchlöchertem Metall ist und unter der erstern liegt. Die Scheiben *a* und *a'* können anstatt beweglich, auch ein für alle Mal in der geeigneten Stellung befestigt werden. Der in neuester Zeit unter dem Namen Küp's Gasbrenner[3]) aufgetauchte Brenner soll bedeutend stärkeres Licht als die gewöhnlichen Brenner geben und zwar dadurch, dass eine Hülse, der sogenannte Mantel, den unteren Theil der Flamme umschliesst und so verhindert, dass dort mehr als die genau erforderliche Menge Sauerstoff der Luft in die Flamme tritt.

Fig. 49.



1) Ferrouil de Montgailliard u. Durand, Deutsche Industriezeit. 1865 p. 348.

2) Hall, London Journ. of arts 1865 Dec. p. 529; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 34.

3) Polyt. Notizbl. 1865 Nr. 24; Neue Gewerbebl. für Kurhessen 1865 p. 723; Dingl. Journ. CLXXIX p. 161; Polyt. Centralbl. 1865 p. 413; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1866 p. 32; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 458.

Ist der Mantel niedergeschraubt, so ist der Küp'sche Brenner ein gewöhnlicher Brenner; schraubt man aber den Mantel aufwärts, so dass er den unteren Theil der Flamme nach und nach einschliesst, wo die Einströmung der Luft am stärksten und ohne den Mantel zu stark ist, so wächst das Licht sehr beträchtlich und soll je nach der Qualität und dem Drucke des Gases die 2- bis 3fache Leuchtkraft der ursprünglichen Flamme erreichen. Man schraubt den Mantel so lange aufwärts, als das Licht wächst, nicht länger, weil sonst die schöne Form der Flamme und die Ruhe des Lichtes verlieren würde. Bunsen (in Heidelberg) sagt über diesen Brenner, der von Wirth und Comp. in Frankfurt a. M. geliefert wird: „Die Vermischung der zur Verbrennung des Leuchtgases nöthigen Luft geschieht durch Aspiration in das ausströmende Gas und ist um so grösser, je rascher das Gas aus der Brenneröffnung ausströmt. Um das Maximum der Helligkeit einer Flamme zu erreichen, muss eine bestimmte Aspiration stattfinden, die weder zu gross noch zu klein sein darf. Wo das Gas aus dem Brenner tritt, ist seine Geschwindigkeit, also auch die Luftaspiration, am grössten; durch den Mantel der neuen Brenner wird die Aspiration an dieser Stelle verhindert. Die Flamme, die ohne Mantel mehr Luft zur Verbrennung erhält als das Maximum der Helligkeit erfordert, empfängt nun die gerade für das Maximum der Lichtausgabe nöthige Luftmenge." A. Penot[1]) theilt seine Beobachtungen über den Einfluss der Brennerhöhe auf die Erleuchtung der Strassen mit, aus denen er folgert, dass eine Höhe von 3,7 Meter die zweckmässigste für Strassenbrenner sei.

Literatur.

1) H. Perutz, Die Industrie der Fette und Oele. Mit 46 Holzschnitten. Berlin 1866. J. Springer (397 S.)

Der Verfasser (technischer Chemiker und Fabrikdirektor) giebt in dem Buche eine (hauptsächlich für den Praktiker berechnete) Beschreibung der Seifen- und Glycerinfabrikation, der Darstellung der Paraffin-, Stearin- etc. Kerzen, der Oelraffinerie, Palmölbleicherei und Parfümeriefabrikation. Es wird ohne Zweifel in den Kreisen, für die es bestimmt ist, gute Aufnahme finden, wenn gleich zu wünschen bleibt, dass die neuere Literatur nicht blos als Anhängsel, sondern kritisch *verarbeitet* in den Text aufgenommen worden wäre.

2) N. H. Schilling, Doctor der Staatswirthschaft, Handbuch der Steinkohlengas-Beleuchtung. 2. Auflage. München 1866. R. Oldenbourg.

Die vorliegende zweite Auflage des bekannten Schilling'schen Werkes

---

1) A. Penot, Bullet. de la société de Mulhouse 1865 Juin p. 241; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1392.

ist, verglichen mit der ersten Auflage, wesentlich vermehrt und verbessert worden und steht nun in jeder Hinsicht dem Clegg'schen Buche über Gasfabrikation ebenbürtig zur Seite. Nicht blos für den Gastechniker vom Fach, auch für den technischen Chemiker, sei er Lehrer oder Praktiker, ist das vorliegende Buch ganz unentbehrlich.

3) Fr. Knapp, Lehrbuch der chem. Technologie. Braunschweig 1865. Fr. Vieweg u. Sohn.

In dem vorliegenden ersten Bande des rühmlichst bekannten Werkes (über welches bereits Seite 418 referirt wurde) giebt der Verf. (von Seite 358 bis Seite 643) eine ausführliche Schilderung des Beleuchtungswesens.

4) M. Faraday, Course of six lectures on the chemical history of a candle. London 1865. Griffin.

5) M. Faraday, Histoire d'une chandelle, traduit par W. Hughes. Paris 1865. Hetzel.

Die französische Ausgabe von Faraday's „Geschichte einer Kerze" zeichnet sich vor der englischen durch von H. Deville herrührende biographische Notizen über Faraday, ferner durch ergänzende und erläuternde Bemerkungen über Stearinsäure, Lampen, Leuchtgas und die neueren Leuchtarten (elektrisches Licht, Magnesiumlicht) aus.

---

b) *Heizung.*

Torf.

M. Fuchs[1]) berichtet über aus Torfkohle dargestellte Kohlensteine oder Briquetten, die faustgrosse Stücke von durchschnittlich 50 Grm. Gewicht mit abgerundeten Flächen und Ecken bilden. Nach den vorliegenden Angaben über den (nach Berthier's Methode und auf andere Weise durch Destillation ermittelten) Brennwerth, beträgt die Verdampfungskraft dieser Torfsteine bei der einen Sorte $\left(\frac{5575 \text{ W.-E.}}{652} =\right)$ 8,5, bei der anderen $\left(\frac{6173 \text{ W.-E.}}{652} =\right)$ 9,4 Kil. Wasser von 0°, welches durch 1 Kil. der Torfsteine in Dampf von 150° übergeführt werden könne. (Wir überlassen es dem Verf., für die Richtigkeit dieser Zahlen einzustehen, aus welchen auf keinen Fall ein Schluss auf die *nutzbare* Verdampfungskraft der Kohle gezogen werden kann d. Red.) Stöss[2]) (in Cöln a/Rh.) giebt eine Schilderung der Verwendung des Torfes als Brennmaterial und die Behandlung desselben mit Maschinen, die sich an die früher über den nämlichen Gegenstand publicirten Arbeiten von M. Rühlmann, Dullo, Bromeis, Vogel u. A.[3]) anschliesst. Auch über die Aufbereitung des Torfes in England und die Anwendung des Torfes und der Torfkohle in der Eisenindustrie[4]) ist eine Abhandlung veröffentlicht worden. M. Rühlmann[5]) schildert die von Brosowsky construirte Torfstechmaschine.

---

1) M. Fuchs, Fürther Gewerbezeit. 1865 Nr. 13 u. 14 p. 51 u. 55.

2) Stöss, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1865 p. 161; Polyt. Centralbl. 1865 p. 977.

3) Jahresbericht 1857 p. 506; 1858 p. 619; 1859 p. 678; 1861 p. 703.

4) Civil Engineer 1865 Nov. p. 324; Polyt. Centralbl. 1866 p. 99.

5) M. Rühlmann, Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1865 p. 32; Dingl. Journ. CLXXVI p. 366; Polyt. Centralbl. 1865 p. 574.

Steinkohle.

F. Varrentrapp[1]) zeigte durch ausgedehnte Versuche die Bildung von Kohlensäure aus Steinkohle beim Lagern derselben an der Luft. Namentlich in Kohlenhaufen, wo die Temperatur nicht selten sich bedeutend steigert, ist dadurch ein grosser Verlust an Kohlenstoff zu erwarten. Durch ausgedehnte Versuche über die von selbst erfolgende Zersetzung der Steinkohlen fand L. Thompson[2]), dass die Heizkraft von trockenen Kohlen durch sechsmonatliches Lagern an freier Luft und bei ungehindertem Zutritt des Tageslichtes durchschnittlich in dem Verhältnisse von 13 : 12 vermindert wird. Ist die Kohle aber feucht, so steigt dieser Verlust unter sonst gleichen Verhältnissen weit höher; ausserdem ist derselbe auch viel höher, wenn die lagernde Kohle sehr grosse, voluminöse Haufen bildet. In diesem Falle scheint sich die Kohle nach und nach in eine Art von Lignit zu verwandeln, indem sie beinahe die Hälfte ihrer Heizkraft einbüsst[3]).

M. Evrard[4]) beschreibt die mechanische Kohlenaufbereitung[5]) zu la Chazotte bei St. Etienne.

Ueber die Anthracit-Lagerstätten von Pennsylvanien[6]), welche 711 Quadratmeilen oder $^1/_3$ des Flächeninhaltes dieses Landes ausmachen, sind ausführliche Mittheilungen erschienen. (In dem Werke von Geinitz, Fleck und Hartig über Steinkohlen sind die Kohlenlager Nordamerika's leider unberücksichtigt geblieben. Die oben citirte Arbeit giebt über die Lagerstätten fossiler Kohle in den Vereinigten Staaten Aufschluss.)

Vuitton[7]) stellt rauchverzehrende künstliche Brennstoffe aus Kohlenpulver und Leiokom (Röststärke) unter Zu-

---

1) F. Varrentrapp, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 379; Polyt. Centralbl. 1866 p. 113; Journal für Gasbeleuchtung 1866 p. 33.

2) L. Thomson, London Journ. of arts 1865 Juny p. 321; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 161; Polyt. Centralbl. 1665 p. 1657; Polyt. Notizbl. 1866 p. 47; Berg- und hüttenm. Zeit. 1866 p. 68; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 38.

3) Vergl. Grundmann's Arbeit über die Verwitterung der Steinkohlen, Jahresbericht 1863 p. 752.

4) M. Evrard, Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 225.

5) Vergl. Geinitz, Fleck und Hartig, Die Steinkohlen, 1865 Bd. II p. 331.

6) Mech. Magaz. 1865 Nov. p. 323; Polyt. Centralbl. 1865 p. 96.

7) Vuitton, Génie industriel 1865 Juillet p. 292; Dingl. Journ. CLXXVII p. 247; Chem. Centralbl. 1865 p. 944; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1304.

satz von etwa 0,5 Proc. Salpeter zu. Das Verfahren ist in Belgien patentirt.

Die Steinkohlenförderung im Zollverein[1]) betrug im J. 1863 338,134,152 Ctr. im Werthe von 28,489,558 Thlr. (in 671 Werken mit 90,561 Arbeitern). Die Kohlenproduktion an der Saar machte 1864 51,950,000 Ctr. aus. Das unter der Saarstollensohle noch anstehende Kohlenquantum reicht bei 50 Mill. Ctr. jährlicher Förderung noch 3000 Jahre aus. Nach Bouillat[2]) ergiebt sich England's Kohlenreichthum aus folgenden zuverlässigen Zahlen:

Steinkohlenlager.	Flächen-erstreckung.	Constatirte Steinkohlen-menge.	Jetzige Pro-duktion.
	Qu.-Meil.	Mill. Tonn.	Tonn.
Im Norden, Schottland	1,920	25,300	11,081,000
Im Osten, Newcastle	1,845	24,000	34,635,384
Im Westen, Lancashire etc.	535	7,594	25,643,000
Im Süden, Wales etc.	1,094	26,560	13,201,796
Cumberland	25	90	1,255,644
	5,419	83,541	85,817,324

Alle diese Lager befinden sich nicht unter 1200 Met. Tiefe und werden nach der derzeitigen Produktion vor 970 Jahren nicht ausgebeutet sein.

Braunkohlen.

F. Varrentrapp[3]) zeigte auf experimentellem Wege die Bildung von Kohlensäure beim Lagern von Braunkohlen an der Luft, wodurch, namentlich wenn die Kohlen in Massen aufgehäuft sich erhitzen, ein grosser Verlust entsteht.

Petroleum als Heizmaterial.

C. J. Richardson[4]) giebt eine vergleichende Uebersicht der Vortheile, welche das Petroleum als Brennmaterial[5]) für Dampfkessel darbietet, gegenüber der Kohle. Gegentheilige Ansichten mit Bezug

1) Augsburger Allgem. Zeit. 1865 Nr. 285 (vom 12. Oct. 1865).
2) Bouillat, Annal. des mines 1864 p. 496; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 156.
3) F. Varrentrapp, Dingl. Journ. CLXXV p. 156; Bullet. de la société chim. 1865 II p. 156; Polyt. Centralbl. 1865 p. 464; Chem. Centralbl. 1865 p. 953.
4) C. J. Richardson, Chemical News 1865 Nr. 269 p. 39.
5) Jahresbericht 1864 p. 725.

auf Richardson's Arbeit spricht ein Correspondent der Deutschen Industriezeitung [1]) aus. Eine lebhafte Vertheidigung bringt das *Practic. Mechan. Journ.* [2]), wo unter anderem gesagt ist: „Unter dem Namen Petroleum verstehe man hier nicht allein das natürliche, sondern auch flüssige Kohlenwasserstoffe, die durch Destillation bei niedriger Temperatur aus dem schlechtesten und werthlosesten Kohlenklein gewonnen werden; Brennmaterial, das bisher, wie die Berge von Kohlenklein auf den Halden der nördlichen Kohlengruben Englands beweisen, vollständig werthlos war, wird so höchst werthvoll und transportfähig werden. Ferner zweifle man nicht, dass in einer wenn auch noch entfernten Zukunft aus den schwächsten Kohlenflötzen, welche den Abbau nicht mehr lohnen, durch langsame Verbrennung *in situ*, wenn sie einmal angebrannt, durch geeignete Luftstrecken und Schächte mit den nöthigen Luftmengen versehen werden, an den Schachtmündungen ungeheure Mengen von Kohlenwasserstoffdämpfen werden gewonnen werden, die nur condensirt zu werden brauchen, um als flüssiges Brennmaterial zu dienen etc. Man wage es vorauszusagen, dass in nicht sehr entfernter Zeit Kohle als Brennmaterial nur in Form von flüssigem, durch Destillation gewonnenen Kohlenwasserstoff, oder in Form von Kohlenoxyd und anderen verbrennbaren Gasen wird verwendet werden." P. Hayes [3]) liess sich ein Verfahren der Anwendung des Petroleums zur Kesselfeuerung (für England) patentiren. Es besteht wesentlich im Folgenden: Man lässt das Petroleum aus einem Reservoir durch ein mit Absperrhahn versehenes Rohr in einen Behälter im Feuerungsraum fliessen, das mit Koke, zerkleinerten Steinen oder dergl. gefüllt ist, um die Oberfläche des Oeles zu vergrössern. Das Gefäss ist oben zum Theil bedeckt, sodass nur mehrere Oeffnungen oder ein breiter Schlitz zum Austritte der Flamme offen bleiben. Ueber dem Niveau des Petroleum geht durch das Gefäss ein durchlöchertes Rohr, durch welches ein Strom Luft, Dampf oder Wasserstoffgas zutritt, um sich mit den Dämpfen des Oeles, das auf irgend eine Weise erhitzt werden kann, zu mischen. Das Gemisch wird dann an den Oeffnungen im oberen Theil des Behälters entzündet; in Folge der zunehmenden Erwärmung des Behälters entwickelt das Oel immer mehr Dämpfe, die mit reiner, weisser Flamme ohne allen Rauch brennen und eine intensive Hitze entwickeln. — Wie wenig indessen zu erwarten steht, dass das Petroleum jemals ein passenderes Heizmaterial für Dampfkessel, insbesondere Schiffskessel, werden kann, als Steinkohle jetzt ist, ergiebt

1) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 147.

2) Nach dem Pract. Mech. Journ. (March) durch Deutsche Industriezeit. 1865 p. 147.

3) P. Hayes, Deutsche Industriezeit. 1866 p. 108.

sich aus einer Zusammenstellung im *Artizan*[1]). Die Aussicht, mit einem geringen Volumen, etwa dem $^1/_3$fachen der Steinkohle, und verhältnissmässig geringem Gewichte von Brennmaterial ein Dampfschiff für gleiche Zeitdauer seiner Fahrt gegen die bisherigen Verhältnisse zu versorgen, scheint zu den in Woolwich Dockyard unternommenen Versuchen Veranlassung gegeben zu haben. Diese Aussicht war um so verlockender, als jetzt bei langen Seereisen Dampfschiffe in Kohlenstationen beilegen müssen und das Brennmaterial dort zu enorm hohen Preisen bezahlen, während bei der Anwendung von Petroleum bei ursprünglich gleich grossen Räumlichkeiten für Brennmaterial das Schiff eine dreimal so lange Seereise als bisher zurücklegen könnte, ohne zur Aufnahme von Brennmaterial gezwungen zu sein. Aus den Versuchen ergiebt sich aber, dass gleiche Gewichte Kohle und Petroleum sich in Bezug auf ihre Brennwerthe wie 1 : 1,6 verhalten, dass der geringste Preis des Petroleums 100 Thlr. per engl. Tonne, die der besten Steinkohle in England etwa 7 Thlr. per Tonne beträgt, aus welchen Daten natürlich sofort die Unausführbarkeit einleuchtet, wenn man selbst von den Schwierigkeiten, eine Kesselfeuerung mit Petroleum gefahrlos für ein Schiff zu machen, absehen wollte.

Literatur.

1) H. B. Geinitz, H. Fleck und E. Hartig, Die Steinkohlen Deutschlands und anderer Länder Europas, ihre Natur, Lagerungsverhältnisse, Verbreitung, Geschichte, Statistik und technische Verwendung. I. und II. Band. Mit einem Atlas. München 1865. R. Oldenbourg.

Wie C. F. Zincken über die Braunkohle (Jahresbericht 1864 p. 729), so beabsichtigten die Verfasser über die Steinkohle eine erschöpfende Monographie zu liefern, welche, wie das nun vollständig vorliegende Buch zeigt, ein Werk geworden, wie es die Literatur weder Deutschlands noch die eines andern Culturstaates besitzt. Der *erste* Band handelt von der Geologie der Steinkohlen, der *zweite* (speciell von Fleck und Hartig bearbeitet, deren Namen in der Steinkohlentechnik — vergleiche Jahresbericht 1859 p. 682; 1860 p. 623 — bereits einen guten Klang haben) enthält die Geschichte, Statistik und Technik (mit Ausschluss der Kohlengastechnik, über welche Schilling's in dem nämlichen Verlage unlängst in zweiter wesentlich verbesserter Auflage erschienenes Werk Aufschluss giebt) der Steinkohlen. Letzterer Abschnitt umfasst die physikalischen Eigenschaften der Kohlen (Maass und Gewicht), die chemische Zusammensetzung und den chemischen Charakter der Kohlen, die Leistung der Kohlen als Brennstoff, die Aufbereitung der Kohlen, die Verkokung der Steinkohlen und die Verwerthung der Steinkohlen in der Briquettefabrikation.

---

1) Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 1865 IX p. 431; Dingl. Journ. CLXXVII p. 246.

2) C. F. Zincken, Die Braunkohle und ihre Verwendung. Erster Theil: die Physiographie der Braunkohle; 2. und 3. Heft. Hannover. C. Rümpler. 1865.

Die vorliegenden beiden Lieferungen (vergl. Jahresbericht 1864 p. 729) beschäftigen sich mit den Arten der Braunkohle, den Begleitern derselben, und den Fundorten resp. den Gewinnungspunkten der Braunkohle.

Feuerungen.

E. J. Nöggerath[1]) stellte Versuche an über den Einfluss der Berussung von Dampfkesseln auf den Heizeffekt. Das Factum, dass das Absorptionsvermögen des Russes gegen Wärmestrahlen grösser ist als das eines anderen Körpers, hat vielfach die Annahme veranlasst, dass die Wärmeleitungsfähigkeit metallener Heizflächen durch eine Russschicht vergrössert werde. Es wurde angenommen, dass die Berussung von Dampfkesseln eine Vergrösserung des Wärmedurchgangs-Coëfficienten, d. h. derjenigen Zahl herbeiführe, welche die Anzahl der Wärmeeinheiten angiebt, welche durch die Quadrateinheiten der Fläche in der Zeiteinheit für jeden Grad der Differenz zwischen den Temperaturen der Heizgase und der zu erwärmenden Flüssigkeit transmittirt werden. In diesem Sinne hat sich Bède ausgesprochen. Dagegen ist zu beachten, dass es sich bei der Erhitzung der Heizflächen über Feuerzügen nicht um die Aufnahme von Wärmestrahlen, sondern nur um Mittheilung der Wärme von den Heizgasen durch die Kesselwandungen an eine zu erwärmende Flüssigkeit handelt. Da nun einerseits die Wärmeleitungsfähigkeit des Russes fast 100mal geringer ist, als die des Eisens, und anderseits ein zweifacher Widerstand daraus erwächst, dass die Wärme von den Gasen zunächst an die Russbedeckung und von dieser an die Metallwandung übergeführt werden muss, so ergiebt sich bei näherer Betrachtung, dass die Berussung der Heizfläche nicht nützlich, sondern schädlich auf den Heizeffekt wirken muss, wie dies auch durch die Kesselpraxis im Allgemeinen, sowie durch die Beobachtungen von Brix vollkommen bestätigt wird. Bei Gelegenheit von Untersuchungen, die er im Auftrage der Industriellen des Saarthales über die zweckmässigste Form der Feuerzüge und den relativen Werth der Heizflächen anstellte, hat nun der Verf. in Brieg auch diesen Gegenstand untersucht. Es ergiebt sich: 1) dass die Berussung der vorderen Theile der Heizfläche, welche

---

1) E. J. Nöggerath, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1865 Nr. 21; Neue Gewerbebl. für Kurhessen 1865 p. 637; Berg- und hüttenm. Zeitung 1865 p. 147; Polyt. Centralbl. 1865 p. 100 u. 1300; Dingl. Journ. CLXXV p. 276; Civilingenieur X p. 449; Polyt. Notizbl. 1865 p. 252.

der Einwirkung des Feuers unmittelbar ausgesetzt sind, von geringem Einfluss auf den Heizeffekt ist; 2) dass die Berussung der Theile, welche der Einwirkung des Feuers nicht unmittelbar ausgesetzt sind, von äusserst nachtheiligem Einfluss auf den Heizeffekt ist; 3) dass durch sorgfältigere Reinigungen der entfernteren Theile der Heizfläche deren Effekt bedeutend gesteigert werden kann, dass aber derartige Reinigungen bei Steinkohlenfeuerung sehr häufig, fast täglich vorzunehmen sein würden; 4) dass bei Steinkohlenfeuerung der ökonomische Werth der entlegeneren Theile der Heizfläche sehr gering anzuschlagen ist, da Heizgase von 400 Grad Temperatur kaum nennenswerthe Wärmemengen durch berusste Metallflächen transmittiren; 5) dass der ökonomische Vortheil der Anwendung von Vorrichtungen zur rauchlosen Verbrennung der Steinkohlen nicht allein darin beruht, dass aus dem Brennmaterial grössere Wärmemengen erzielt werden, sondern auch darin, dass die Heizflächen in einem für die Wärmetransmission geeigneteren Zustand längere Zeit erhalten werden. Auf experimentellem Wege zeigte ferner Nöggerath, dass die Einleitung von Wasserdampf in den Herdraum einer Feuerung eine Vermehrung des Heizeffektes nicht herbeiführt.

Gegenüber den Belobungen von Chadefaud, Morin[1]) und Ziebarth[2]), hält Schinz[3]) seine früher ausgesprochenen Ansichten[4]) über das Siemens'sche Feuerungsprincip noch fortwährend für die richtigen und führt dafür mehrere Thatsachen an, namentlich die sehr wechselnde Schmelzdauer bei Glasöfen von 23—50 Stunden, die Ablagerungen von Theer und Russ, die Erhitzung der Glashäfen hauptsächlich nur an ihrem oberen Theile u. a.

J. Milbank[5]) construirte eine (in England patentirte) Kesselfeuerung für Heisswasserheizungen. F. C. Hills[6]) eine Vorrichtung zum Anwärmen der Verbrennungsluft für Feuerungen, die sowol für Dampfkesselfeuerungen, als für Zimmeröfen verwendbar ist. Mau[7]) verbreitet sich über eine Modification des Etagenrostes, von ihm

---

1) Jahresbericht 1863 p. 764; 1864 p. 725 und 727.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 187.
3) C. Schinz, Dingl. Journ. CLXXVI p. 17; Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 240.
4) Jahresbericht 1862 p. 354; 1863 p. 402.
5) J. Milbank, London Journ. of arts 1865 Aug. p. 80; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1176.
6) F. C. Hills, Mech. Magaz. 1865 Dec. p. 408; Polyt. Centralblatt 1866 p. 319.
7) Mau, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 285.

Klappenetagenrost genannt. C. de Marsilly[1]) veröffentlichte die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Verbrennung der Steinkohlen und Kokes in Lokomotiven und unter feststehenden Dampfkesseln[2]).

Rauchverzehrende Dampfkesselfeuerungen sind construirt und vorgeschlagen worden von A. de Pindray[3]) und von Kirchweger[4]). Ueber die Lage und Grösse des Feuersitzes bei den Pultöfen theilt M. Sponfeldner[5]) seine Ansichten mit. de Teleschef[6]) construirte einen Ofen zum Schmelzen der Metalle mit erhitzter Gebläseluft (in welchem die Temperatur erforderlichen Falles bis auf 1000° C. gesteigert werden kann).

Morin[7]) beschreibt einen in England in den Kasernen und Spitälern angewendeten Heizapparat (construirt von D. Galton), welcher namentlich in Bezug auf Fortschaffung der verdorbenen und Zuführung von frischer Luft sehr empfehlenswerth zu sein scheint. Ueber den nämlichen Gegenstand (einen Ventilations-Zimmerofen) macht J. Graff[8]) Mittheilung. Auch A. Widenmann[9]) construirte (in Württemberg patentirte) Heiz- und Ventilations-Apparate, die von der k. württemberg. Centralstelle für Handel und Gewerbe warm empfohlen werden.

N. Witt[10]) giebt eine ausführliche und mit Abbildungen versehene Beschreibung der russischen Zimmeröfen. Um die Heizfähigkeit thönerner Oefen zu erhöhen, hat Graf Ballestrem (nach einer Mittheilung von W. S. Nöggerath)[11]) ein sehr einfaches

---

1) C. de Marsilly, Compt. rend. LX p. 216; Bullet. de la société chim. 1865 I p. 223; Monit. scientif. 1865 p. 155; Polyt. Centralbl. 1865 p. 757.

2) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 723.

3) A. de Pindray, Pract. Mechan. Magaz. 1865 Dec. p. 269; Polyt. Centralbl. 1866 p. 158.

4) Kirchweger, Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1865 p. 320; Polyt. Centralbl. 1866 p. 320; Deutsche Industriezeit. 1866 p. 34.

5) Sponfeldner, Dingl. Journ. CLXXV p. 268; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865 p. 129.

6) de Teleschef, Génie industriel 1865 Août p. 67; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 29.

7) Morin, Annal. du Génie civil 1865 Janvier p. 49; Dingl. Journ. CLXXV p. 440.

8) J. Graff, Dingl. Journ. CLXXVII p. 367.

9) A. Widenmann, Polyt. Centralbl. 1865 p. 760; Polyt. Notizbl. 1865 p. 321.

10) N. Witt, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 603.

11) W. S. Nöggerath, Breslauer Gewerbebl. 1864 Nr. 26; Polyt. Centralbl. 1865 p. 274.

Mittel in sinnreicher Weise mit grösstem Erfolge angewendet. Von der Ansicht ausgehend, dass die abziehenden Heizgase um so mehr Wärme nutzbar abgeben, je dichter sie an der möglichst ausgedehnten Heizfläche vorüber strömen, und dass die Länge der Zeit, in welcher ein geheizter Ofen einen Zimmerraum zu erwärmen vermag, der Quantität und Temperatur der erhitzten Thonmasse proportional seien, hat er die Horizontalzüge des Ofens nicht, wie es gewöhnlich geschieht, vollständig frei gelassen, sondern in eine grosse Anzahl neben einander liegender Theilzüge von geringem Querschnitt getheilt. Diese Theilzüge bestehen in kurzen Drainröhren, welche ohne Verbindungsmittel regelrecht auf einander gelegt in dem Ofen in jedem Zuge den horizontalen Theil von der Fuss- bis zur Bodendecke ausfüllen. Die im Herdraume erhitzten Gase streichen bei ihrer Bewegung zum Schornstein durchaus zwischen diesen Röhren hin und geben an dieselben den grössten Theil ihrer Wärme ab. Während bei einem gewöhnlichen Ofen der innere Raum nur mit warmer Luft ausgefüllt ist, ist er bei der Ballestrem'schen Einrichtung mit erhitzter Thonmasse erfüllt, und hieraus erklärt sich die grössere Leistungsfähigkeit, welche einem Ofen durch diese Einrichtung verliehen werden kann, in einfachster Weise. Bei lebhaftem Feuer kommen die Röhren des ersten über dem Herde liegenden Feuerzugs alsbald zum Glühen und veranlassen alsdann nebenbei noch eine fast vollständige Rauchverbrennung. Ein derartiger Ofen, der des Morgens geheizt und mittelst einer luftdicht schliessenden Thüre geschlossen wird, ist am Abend noch so warm, dass er in einem grösseren Zimmer eine behagliche Wärme verbreitet. Nach mehrjährigen Erfahrungen hat sich die beschriebene Einrichtung stets gleichmässig wirksam und vortheilhaft bewährt. Regnault und Chevreul[1]) sprachen über die vermeintliche Ungesundheit gusseiserner Zimmeröfen.

P. Bolley[2]) construirte ein Dampfcalorimeter für Heizkraftbestimmungen. Indem wir auf die mit Abbildungen versehene Abhandlung verweisen, bemerken wir, dass über den Apparat erst dann referirt werden kann, wenn die in Aussicht gestellte Mittheilung der Versuchsresultate erfolgt sein wird.

---

1) Regnault und Chevreul, Compt. rend. LX p. 794; Dingl. Journ. CLXXVII p. 408; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 624.

2) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1865 p. 18; Zeitschrift für analyt. Chemie 1865 p. 234; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1206.

Zündrequisiten.

Wiederhold[1]) fügt seinem Berichte über Letheby's Vorschlag, die Wirkungen der Phosphordämpfe in den Zündholzfabriken mittelst Terpentinöl zu verhindern[2]), folgende Bemerkungen bei: Wenn behauptet werde, dass durch den Gebrauch des Terpentinöls die Zahl der Erkrankungsfälle erheblich sich vermindert habe, so seien diese Angaben wol mit grosser Vorsicht aufzunehmen und zwar aus folgenden Gründen. Die Anzahl der Erkrankungsfälle in Folge von Phosphorkiefernekrose hat sich in der neuesten Zeit, wahrscheinlich durch bessere Ventilation der Arbeitsräume und Vorsicht bei der Arbeit ohnedies schon auffallend vermindert[3]); die Resultate, welche man also bei einer einzelnen Fabrik durch die Anwendung irgend eines Mittels erhält, können allein nicht maassgebend sein, zumal man weiss, dass die Angaben der Erfinder von neuen Heilmethoden und Heilmitteln nicht sehr häufig mit den Resultaten einer unbefangenen Statistik übereinstimmen; es ist ferner die Annahme, dass Phosphorsauerstoffverbindungen die Ursache der Kiefernekrose sind, durch Nichts erwiesen; es kann ebenso gut z. B. eine organische Phosphorverbindung sein. Es mag hier eine Bemerkung Platz finden, welche ein erfahrener Zündholzfabrikant dem Verf. gegenüber bezüglich der Ursache der Kiefernekrose machte. Seiner Ueberzeugung nach sei die Anwendung der Mennige und der sogenannten oxydirten Mennige vorzüglich schädlich; da wo man die Anwendung dieser Körper vermeide, zeige sich nichts von dem Uebel; es sei diese Ansicht der Prüfung der Praktiker angelegentlichst hiermit empfohlen, ebenso wünschenswerth würden auch recht zahlreiche und consequent durchgeführte Versuche mit den Terpentinölbüchsen sein, deren Anstellung bei der Wichtigkeit der Sache, selbst für den Fall, sie nicht das gewünschte Resultat liefern sollten, als eine Forderung der Humanität angesehen werden muss. Das „Breslauer Gewerbeblatt“ bringt eine Schilderung der Zündholzfabrik von Bryant und May[4]) in London.

Zündholzhobelmaschine[5]). Seit einer Reihe von Jahren trachteten viele Mechaniker eine Maschine zu erfinden, welche Zünd-

1) Wiederhold, Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1865 p. 522.

2) Jahresbericht 1864 p. 731.

3) In den bayerischen Zündholzfabriken, die mir bekannt sind, ist seit länger als 10 Jahren kein Fall der Kiefernekrose mehr vorgekommen. W.

4) Breslauer Gewerbebl. 1865 Nr. 10; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1865 p. 560; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1160.

5) Vergl. Bericht über die Beurtheilungs-Commission der Industrie-Ausstellung zu München im Jahre 1854, München 1855 X. Gruppe p. 118.

hölzchenspähne zu liefern vermöchte. Es wurde versucht, das Hobeln mit der Hand theils durch Spalt-, theils Hobelmaschinen etc. zu verdrängen und verdienen hier erwähnt zu werden die Systeme von Pelletier (1830), Cochot (1830), Jeunot (1840), Neukranz (1845), Krutzsch (1848), Andree, Leitherer (1851) u. a. m. Bei allen diesen Systemen, mag der Hobel oder das Holz die geradlinige Bewegung erhalten, mag der Hobel ein Röhrcheneisen besitzen oder mögen viereckige Stäbchen durch viele verticale und ein nachfolgendes horizontales Messer erzeugt werden, oder endlich mag wie bei dem System von Krutzsch das Holz durch eine mit vielen dicht zusammenstehenden Löchern versehene Stahlplatte theils gepresst, theils gezogen werden, ist doch dem schneidenden Eisen ein Nachgeben, ein Anschmiegen an den Wuchs des Holzes nicht gestattet, es schneidet geradlinig, und da die Fasern häufig verzogen sind, so entstehen mit diesen Maschinen meistens unreine oder unganze Späne; ohne Anwendung der Röhrcheneisen aber werden sie unschön und zu gross. Weit besser arbeitet dagegen Wrana's Hobelmaschine, welche Fr. Kick[1]) beschreibt; auf dieser kann ein Arbeiter drei- bis viermal so viel Zündhölzchenspäne (Drähte) hobeln, als er ohne Maschine zu liefern vermag und überdies ist die Arbeit leichter. Die Maschine ahmt das Hobeln mit der Hand weit vollkommener nach, als dies bei jener von Neukranz der Fall ist, da der Hobel hier nicht fix, sondern durch die Hände des Arbeiters gehalten, somit federnd angebracht ist. Seine Stütze findet er jedoch an einer Leiste, welche quer über die Maschine läuft und je nach der Höhe des Holzstückes, das unter derselben durchgeht, bald gehoben, bald gesenkt werden kann. Der Kunstgriff, eine Leiste als Stützpunkt für den mit der Hand gehaltenen Hobel anzubringen, macht es möglich, verzogenes, ungleiches Holz ebenso rein als mit der Hand zu hobeln. Der Stoss, welchen der Hobler sonst ausüben muss, um Drähte von der Länge der Holzes zu erzeugen, wird von der Maschine erzielt, und der Arbeiter hat eben nur den Hobel kräftig zu halten und ihm die gehörige Lage zu geben. Nach demselben Princip ist es auch möglich, Stäbchen von sehr verschiedenem Querschnitt zu hobeln, z. B. Rahmenstäbchen, Federhalter u. dgl. Das Wesentliche der Erfindung Wrana's ist die Verwendung der Leiste als Stützpunkt für den Hobel, mag dieselbe wie immer geformt sein. Ohne diese ist ein Hobeln des Holzes nach der Faser (ausser aus freier Hand) kaum möglich.

---

1) Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1865 p. 308 und 334; Polyt. Centralbl. 1865 p. 1201; Fürther Gewerbezeit. 1865 p. 60; Dingl. Journ. CLXXVI p. 187; Deutsche Industriezeit. 1865 p. 223.

Fr. Knapp[1]) giebt in der jüngst erschienenen dritten Auflage seines Lehrbuchs der chem. Technologie C. Liebig's Vorschrift zu einer phosphorfreien Zündmasse, bestehend aus

Schwefelantimon	3	Th.
Kalichlorat	16	"
Kalibichromat	1	"
Mennige	10	"
Nitromannit	8	"
Glas	4	"
Arabischem Gummi	5	"

B. Forster und F. Wawra[2]) liessen sich (für Oesterreich) „giftfreie Zündhölzer" patentiren, deren Masse amorphen Phosphor und chlorsaures Kali (in einem nicht explodirbaren Gemenge) enthielt.

Um den Phosphorzündhölzchen neben grösserer Sicherheit im Zünden eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen feuchte Luft zu ertheilen, stellen die Zündwaarenfabrikanten Forster und Wawra[3]) (nach einem Oesterr. Patent) die Phosphorzündmasse auf folgende Weise dar: 5 Th. Stearinsäure werden mit 5 Th. Aetzkalilauge von 20 Proc. Kaligehalt in einem metallenen Gefäss durch Kochen verseift und mit 70 Th. Wasser verdünnt. Dazu werden noch 5 Th. Kaliwasserglas zugesetzt, in dieser Flüssigkeit nach dem Erkalten 150 Th. arabisches Gummi gelöst, 40 Th. Phosphor zugesetzt, auf bekannte Weise vertheilt und endlich 730 Th. nasses Bleisuperoxyd zugesetzt und gut vermengt. Es soll auf diese Weise aus der immer im Bleisuperoxyd vorkommenden freien Salpetersäure und dem sauren salpetersauren Bleioxyd unter gleichzeitiger Fällung von fein zertheilter Stearin- und Kieselsäure salpetersaures Kali und salpetersaures Bleioxyd gebildet werden.

J. Nicklès[4]) giebt eine Entwickelungsgeschichte der Industrie der Zündhölzchen und schildert *a*) die Tauchzündhölzchen mit dem obligaten Fläschchen, welches mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt; wie es scheint, wurden dieselben von Chancel, Assistent bei Prof. Thenard in Paris (gegen das Jahr 1805) erfunden; *b*) das Phosphorfeuerzeug (*briquet phosphorique*). Dass der Phosphor zu Feuerzeugen bereits im Jahre

1) Fr. Knapp, Lehrbuch der chem. Technologie, 3. Aufl., Braunschweig 1865 Bd. I p. 655.

2) B. Forster und F. Wawra, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1865 Nr. 28 p. 1040.

3) Deutsche Industriezeit. 1865 p. 34; Polyt. Centralbl. 1865 p. 560.

4) J. Nicklès, Annales du génie civil IV 1865 Nr. 10 p. 645—654; im Auszuge Monit. scientif. 1866 p. 67—73.

1805 Anwendung fand, folgt aus einem Artikel im *Journal de l'Empire* vom 20. Vendemiaire des Jahres XIV (12. Octbr. 1805), in welchem gesagt ist, dass die oben erwähnten neuen Feuerzeuge nicht mit den Phosphorfeuerzeugen verwechselt werden sollen. 1809 suchte Derepas die grosse Entzündlichkeit des Phosphors durch Zertheilen desselben durch Magnesia zu verringern. Derosne dagegen war (1816) der erste, welcher durch Reiben der Phosphormasse Feuer hervorrief und durch seine Reibhölzer herstellen liess. Nicklès schildert ferner *c*) die eigentlichen Phosphorzündhölzchen (*allumettes chimiques*) und endlich *d*) die Versuche, Zündmassen ohne Phosphor darzustellen.

Register.

Druck von Otto Wigand in Leipzig.

